SEMARNAT

SECRETARÍA DE
MEDIO AMBIENTE
Y RECURSOS NATURALES

GUÍA PARA LA ELABORACIÓN DE LA CÉDULA DE OPERACIÓN ANUAL

Industria del Asbesto

Subsectores

CA-79. Producción de asbesto cemento y sus productos
CA-LN. Fabricación de ropa para protección de fuego y calor
CA-LM. Autopartes para transportes fabricadas con asbesto
CA-LP. Otros productos en donde se use pasta de asbesto para su elaboración

CONTENIDO

Introducción	4
Identificación de los Sujetos Obligados a Presentar la COA y partes de ésta a capturar	7
Datos de Registro	12
Industria del Asbesto	17
Información Técnica General	44
Registro de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera	58
Registro de Descargas (emisiones) a Cuerpos de Agua y Transferencias de Contaminantes en el Agua	99
Registro de la Generación, Manejo y Transferencia de Residuos Peligrosos	109
Emisión y Transferencia de Contaminantes	121
Anexo I. Factores de Emisión del Sector	145
Anexo II. Factores de Emisión de Combustión	149
Anexo III. Resumen de la Generación de Contaminantes en el Sector de Asbesto	183
Anexo IV. Regulación y Normas Aplicables	196
Anexo V. Conversión de Unidades	198
Anexo VI. Modelo Sugerido de Bitácora de Residuos Peligrosos	200
Anexo VII. Listado De Sustancias Sujetas A Reporte De Competencia Federal Para El Registro De Emisiones Y Transferencia De Contaminantes Según La Nom-165 SEMARNAT 2013	201
Bibliografía	207

INTRODUCCIÓN

Para que un estado tome decisiones adecuadamente, se necesita contar con información suficiente y confiable, por tal motivo, es de suma importancia para nuestro país, contar con ésta en materia ambiental, la cual, permita el diseño de políticas de protección al medio ambiente. A través de la Cédula de Operación Anual (COA), la SEMARNAT recopila información sobre las emisiones y trasferencias de contaminantes al aire, agua, suelo y de residuos peligrosos, que los establecimientos reportan anualmente.

Con la información provista en la COA se integran una cantidad cada vez mayor de productos útiles como: los inventarios de Sustancias Químicas, Residuos Peligrosos, Gases de Efecto Invernadero (GEI), Contaminantes Criterio y el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) a través del cual se conoce la identidad y cantidad de las sustancias que contaminan el aire, el agua y el suelo, así como la localización exacta de las fuentes que las generan.

La calidad de la información de la COA y el RETC, son por tanto indispensables, no sólo para que las autoridades diseñen y establezcan políticas ambientales eficaces, sino para que la propia industria evalúe sus procesos productivos y sistemas de administración ambiental.

A inicios del 2016, la COA sigue en mejora continua, como lo ha estado desde su creación, para quedar a la altura de los cambios y necesidades de México. Recientemente, han ocurrido tres cambios sumamente importantes que han sido motivo de una actualización general de esta guía: el primero es la publicación de la NOM-165 SEMARNAT 2013, que establece la (nueva) lista de sustancias sujetas a reporte para el registro de emisiones y transferencia de contaminantes, publicada en el Diario Oficial de la Federación (DOF); el segundo es la actualización del formato de la COA, mismo que se detalla en el documento “Formato e instructivo de la COA”, publicado en el DOF el 14 de Agosto del 2015 y el tercero es el cambio de plataforma (digital), pasando de la conocida “aplicación local” que se descargaba a la aplicación “Web” en línea.

La NOM-165 SEMARNAT 2013 contiene una lista de 200 sustancias RETC, de las cuales 104 son nuevas respecto al “acuerdo secretarial” previo. Esta lista surgió después de un arduo trabajo entre diversas instituciones del Estado, representantes de la industria y especialistas en la materia para incluir aquellas a las que vale la pena dar seguimiento y regular según los intereses y metas del Estado Mexicano con la intención de promover e impulsar un desarrollo sustentable. Ahora la lista es mayor y por ende fue necesario incluir estos cambios en la presente guía.

La reestructuración y rediseño del Formato de la COA que la SEMARNAT hizo, fue para actualizarlo e integrar en él los campos de información y demás características necesarias para recopilar la información que el Estado Mexicano necesita hoy en día en sus diferentes instituciones como: la Secretaría de Energía (SENER), la Comisión

Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE), la Secretaría de Salud (SSA), el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) para que cada una de ellas tenga la información que necesita para cumplir sus funciones y en conjunto impulsar el desarrollo sustentable de la Nación Mexicana.

El sustento Legal y Jurídico de este nuevo formato, es claro y robusto, basándose principalmente en: el Artículo 72 del Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPyGIR), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2015, en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 17 y 21 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera (PyCCA), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 9 y 10 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes, en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; los Artículos 3, 4 y 12 del Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de Registro Nacional de Emisiones, publicado en el DOF el 28 de octubre del 2014.

Por último, la decisión de pasar el Formato de la COA a un plataforma WEB fue tomada debido al aumento en la cantidad de información solicitada, la complejidad de la misma, al número de sujetos obligados a reportarla, de usuarios de la información, de la complejidad del procesado de la información y necesidad de un medio más seguro y confiable para el manejo de la información. Esta plataforma ofrece mejores condiciones para que la COA se maneje eficientemente, con seguridad y pueda alcanzar todo el potencial que ofrece a la sociedad, a los empresarios y a las autoridades. La creación de la COA “Web”, fue realizada por la SEMARNAT en conjunto con el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) y con asesores sobre el “nuevo” Formato de la COA antes mencionado y sobre el procesado de datos.

La plataforma Web de la COA, entre otros detalles, es ahora solo vía Web, siendo un trámite 100% digital y a través de internet (registro, captura y presentación), la aplicación, identifica y notifica al usuario las obligaciones y tablas a reportar; utiliza la firma electrónica del SAT para validar el reporte; permite importar datos desde archivos CVS de Excel, cuenta con ayuda en línea y centraliza la información en una y mejor base de datos para la recepción, manejo y proceso de la información.

En esta nueva y mejorada versión de la COA, también se ha buscado minimizar los errores que en los últimos 10 años se han encontrado identificado que para el sector químico corresponden a las siguientes causas: ausencia de información 39%, errores de cálculo o valores fuera de intervalo 23%, incongruencias entre los datos de reporte o la interpretación equivocada de la información solicitada 38% sobre el total de inconsistencias de la información reportada por empresas de este sector. No

obstante, sigue siendo imprescindible que las personas y empresas que cargan su información en ella, lo hagan con conocimiento de causa y de la manera apropiada, por lo que la SEMARNAT sigue capacitando a los establecimientos sujetos a reporte a través de cursos, talleres, videoconferencias, asesorías vía telefónica y por correo electrónico, además de desarrollar diversos instrumentos para apoyar al sector industrial en la correcta elaboración de la COA.

Con el fin de cubrir las necesidades de capacitación solicitadas a la SEMARNAT y apoyar a los establecimientos en el correcto reporte de la COA, se desarrollaron y recientemente se actualizaron estas “Guías para la Elaboración de la COA”, una para cada sector industrial de Jurisdicción Federal en Materia de Atmósfera.

La presente guía, es una actualización de la anterior contemplando los nuevos elementos y cambios descritos anteriormente, contiene una descripción de la información necesaria para elaborar la COA y las fuentes para obtenerla, el análisis de los errores detectados en el sector industrial y los ejemplos para solventarlos, las metodologías de estimación para determinar los valores que se capturarán, así como las aclaraciones pertinentes para evitar los errores comunes detectados en los reportes existentes. Finalmente el siguiente símbolo (con o sin recuadro amarillo) de alerta se usa para resaltar ciertos aspectos importantes en el texto:



Este símbolo se usará para resaltar algunos aspectos importantes para el reporte de la COA

IDENTIFICACIÓN DE LOS SUJETOS OBLIGADOS A PRESENTAR LA COA Y PARTES DE ÉSTA A CAPTURAR

El nuevo formato de la COA goza de más “tipos” de sujetos obligados a presentarla, por lo que es necesario aclarar quienes son los establecimientos que ahora tienen esta obligación, básicamente son los siguientes:

1. Fuentes Fijas de Jurisdicción Federal, que incluyen los 11 sectores Federales en materia de Atmósfera, a los que pertenece la **Industria del Asbesto.**
2. Grandes generadores de residuos peligrosos (GGRP), que son aquellos que producen más de 10 toneladas por año. Algunas empresas de este sector también pueden ser GGRPs.
3. Manejadores de residuos peligrosos, que son las empresas que prestan el servicio de transporte, acopio, tratamiento y/o disposición final de residuos peligrosos y de remediación de suelos contaminados
4. Empresas que generan descargas de aguas residuales en cuerpos de agua considerados como “nacionales”.
5. Empresas o consolidados, sitios de trabajo y sustancias descritas en el Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de RENE que emitan más de 25,000 toneladas de CO_2 equivalente, considerando fuentes fijas y móviles.

Una vez que el usuario se ha identificado apropiadamente y ha logrado ingresar a la aplicación en línea, se ejecuta un algoritmo que ayuda a identificar qué secciones y tablas de la COA se deben presentar.

La clasificación del establecimiento requiere que el capturista conozca con detalle que es lo que se hace en su empresa o sitio de trabajo para poder seleccionar la actividad en las listas que se despliegan y contestar las preguntas complementarias.

Los documentos que pueden ser útiles para esta parte son los mismos que se mencionan como apoyo para la sección de “Datos Generales”, misma que contiene campos para identificar ante la SEMARNAT a la empresa y/o sitio de trabajo que presenta la COA. Se recomienda que el capturista esté debidamente capacitado para hacer la captura de la información y que conozca bien lo que se hace en la empresa.



Una vez se haya realizado la clasificación del establecimiento, no es posible volver atrás para editarla, por lo que es necesario hacerla apropiadamente en la primera vez

El la figura siguiente se muestra un esquema general del algoritmo que ejecuta la aplicación para clasificar el establecimiento.



Figura 1A. Estructura general del algoritmo de clasificación del establecimiento que reporta la COA que la aplicación ejecuta para habilitar las secciones y tablas que el establecimiento debe presentar.

Una vez que la clasificación del establecimiento está hecha, la aplicación habilitará las secciones y tablas que son obligatorias y las que son opcionales de presentar.

En la siguiente serie de figuras, se muestra una relación entre los tipos de sujetos obligados a presentar la COA y las tablas de cada sección que la aplicación habilitará.

Los títulos en rojo son las nuevas tablas de cada sección, además, las tablas anteriores (en negro) han sido rediseñadas también, todas ellas se explicarán con más detalle posteriormente.

Recuadro A1. Tablas de la **Sección I "Operación y Funcionamiento"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
1.1.1 Diagrama de funcionamiento						
1.1.2. Eventos programados y no programados						
1.2. Insumos						
1.2.1. Emisión de Clorofluorocarbonos, Hidroclorofluorocarbonos, Hidrofluorocarbonos, Perfluorocarbonos y Halocarbonos						
1.3. Productos, subproductos y productos intermedios						
1.3.1. Generación de energía eléctrica						
1.4 Consumo anual energético						
1.4.1. Consumo anual de energía eléctrica						
1.4.2. Descripción y actividad de la flota vehicular						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A2. Tablas de la **sección II "Registro de emisiones de contaminantes a la atmosfera"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
2.1.1. Características de maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes						
2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas						
2.1.3. Descripción de la actividad ganadera del sector agropecuario						
2.1.4. Descripción de las actividades de la industria petrolera						
2.2. Monitoreos de parámetros normados y específicos establecidos en autorizaciones						
2.3. Registro de emisiones anuales a la atmósfera						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A3. Tablas de la **sección III** "**Registro de descargas de contaminantes en el agua: a cuerpos de agua (emisiones) y transferencias (alcantarillado), tratamiento por terceros que tengan emisiones o transferencias**" de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
3.1. Fuentes de extracción y aprovechamiento de agua						
3.2. Descarga de aguas residuales						
3.3. Tratamiento y otras fuentes de abastecimiento						
3.4. Registro de parámetros, emisiones y transferencias en descargas de aguas residuales						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A4. Tablas de la **sección IV "Informe anual de generación, manejo de residuos peligrosos y suelos contaminados y reporte anual de transferencia de residuos peligrosos"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
4.1. Informe de generación, almacenamiento y manejo por el propio generador de residuos peligrosos						
4.2. Transferencia de residuos peligrosos						
4.3. Informe del manejo de residuos peligrosos de empresas prestadoras de servicios						
4.4. Seguimiento a las actividades de los Planes de Manejo de Residuos Peligrosos						
4.5. Tratamiento de suelos contaminados						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A5. Tablas de la **sección V "Registro de emisiones y transferencia de contaminantes (RETC) y prevención de la contaminación"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento						
5.2. Emisiones y Transferencias de Sustancias RETC por operación normal y eventos programados o no programados						
5.3. Información específica sobre manejo y/o disposición final de Residuos Peligrosos o de tratamiento de aguas residuales que contengan Sustancias RETC						
5.4. Acciones de prevención realizadas en la fuente						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A6. Tablas de la **sección VI** "**Registro de emisiones de gases o compuestos de efecto invernadero"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
6.1 Registro de gases o compuestos con efecto invernadero						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Considerando solo el tipo de procesos que existen en los 4 subsectores correspondientes al sector de Industria del Asbesto, la aplicación habilitará las siguientes tablas:

1.- Obligatorias: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4.1, 1.4.2, 2.1.1, 2.1.2, 2.3, 3.1, 3.2, 3.4, 4.1, 4.2
2.- Opcionales: 1.1.2, 1.2.1, 1.3.1, 1.4.3, 2.2, 3.3, 4.3, 4.4, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6

En algunos subsectores, varias tablas que son obligatorias pudieran aparecer como opcionales y viceversa, además pudiera habilitarse un juego diferente de tablas si el establecimiento cae dentro de más de una clasificación como sujeto obligado y/o está en una situación particular

DATOS DE REGISTRO

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección, se reportan los datos generales del establecimiento, así como las autorizaciones otorgadas por la SEMARNAT, para ello es necesario contar con una copia simple de los documentos oficiales de la empresa y del representante legal, que se detallan como documentos de soporte y de referencia en el siguiente recuadro, con la finalidad de que la información que se capture en la COA, sea verídica, confiable y actualizada.

Recuadro B. Información requerida para reportar el apartado de datos de registro

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
Identificación del establecimiento	• Año que se reporta • Nombre o razón social vigente • RFC • Nombre comercial • Número de Registro ambiental (NRA) • Datos del último cambio de razón social (fecha, NRA y/o nombre anterior • Registro único de personas acreditadas (RUPA) • Principal actividad económica del establecimiento • Clave del sistema de Clasificación Industrial de América del Norte (SCIAN)	• Registro Federal de Contribuyentes, RFC de la empresa • CURP del representante legal • Escritura pública • Número de Registro Ambiental, NRA otorgado por la SEMARNAT • RUPA otorgado por la Secretaría de la Función Pública si es que se tiene	• Año de actividades incorrecto, ⚠ Éste corresponde a las operaciones realizadas el año inmediato anterior, es muy importante actualizarlo • Nombre erróneo • Cambio de razón social, sin informar a la SEMARNAT. ⚠ En este caso, acudir a la SEMARNAT para solicitar la actualización de la LAU o la LF y el NRA, este último solo si el RFC cambió.
Autorizaciones del establecimiento	• En materia de atmósfera. # de Licencia ambiental Única (LAU) o # de licencia de funcionamiento (LF) • Aprovechamiento de aguas	• Licencia ambiental única (LAU), otorgada por la SEMARNAT otorgada a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Licencia de funcionamiento otorgada por la SEMARNAT otorgada	• No. de LAU o LF otorgada por otra autoridad, ⚠ se deberá de registrar sólo si fue otorgada por la SEMARNAT. Éstas solo se entregan a establecimientos de competencia federal en materia de atmósfera • Las empresas transportistas o de destino final de residuos no cuentan con autorización de la

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	nacionales.(# de autorización en concesión o asignación, dependencia emisora, volumen autorizado (m^3) • Descarga de aguas residuales (# de permiso, dependencia emisora, permiso de volumen de descarga (m^3) • Generación de Residuos Peligrosos (# de registro de generador) • Manejo de Residuos Peligrosos (# de autorización para la prestación del servicio, tipo de servicio autorizado)	a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Título de concesión o asignación otorgado por la Comisión Nacional del Agua • Permiso de descarga de aguas residuales otorgado por la CONAGUA Comisión Nacional del Agua • Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017) • Autorización como prestador de servicio de manejo de residuos peligrosos otorgada por la SEMARNAT	SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes • Los números de autorización especificados por el prestador del servicio de manejo de residuos no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo de residuos, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT • Los números de autorización especificados por el establecimiento para el tratamiento de suelos no existen o no están vigentes • El # de Registro de Generador (de residuos) corresponde al # de bitácora con que fue ingresado el trámite de Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017)
Representantes legales o persona física obligada del establecimiento	• Nombre y firma • CURP • Teléfonos • Correos electrónicos	• Firma electrónica que otorga el Sistema de Administración Tributaria (SAT) • Datos personales de el o los representantes legales	• Solo debe proporcionarse más de un representante legal en los casos en los que el poder notarial otorgado por la empresa requiera que la firma en la presentación de trámites sea de forma mancomunada
Domicilio del establecimiento	• Dirección (calle, # exterior, interior, colonia, CP, localidad, municipio, delegación, entidad federativa, teléfonos, correos electrónicos) • Domicilio y otros medios para oir y recibir notificaciones (mismos campos que para el domicilio) • Uso exclusivo de	• Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público • Correo electrónico, de preferencia el institucional u oficial	• Error en la dirección • Teléfonos y correos electrónicos incorrectos ⚠ La SEMARNAT informa a los establecimientos de asuntos relacionados con el reporte de la COA a través de estos medios, por eso es muy importante poner los correctos

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	la SEMARNAT para dirección y domicilio (tipo de vialidad, tipo de asentamiento humano, nombre del asentamiento humano)		
Ubicación geográfica	• Coordenadas geográficas del domicilio (latitud norte y latitud oeste en grados, minutos y segundos, altura respecto al nivel del mar en metros) • Universal Transversal de Mercator (UTM) (X, Y, Zona UTM, DATUM)	• Cartas topográficas de INEGI escala 1:50 000 • Clave de catastro o cualquier otra autorización que la autoridad competente haya otorgado y que contenga las coordenadas geográficas o UTM • Espacio digital geográfico de la SEMARNAT http://infoteca.la SEMARNAT.gob.mx/ website/Retc/retc/vie wer.htm	• Error u omisión del registro de coordenadas geográficas
Datos del personal del establecimiento	• # total de empleados administrativos • # total de obreros en planta • # de empleados para el cuidado del ambiente (empleados verdes[1]), actividad realizada por el empleado verde	• Nómina de la empresa • Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público	• Omisión de datos de número de empleados • Omisión del dato de semana de trabajo en planta
Tipo de operación que tuvo el establecimiento	• Tipo de operación (marcar opción: año completo, operó parcialmente, solo actividades de mantenimiento, operó de forma intermitente, No operó) • Si no se operó el año completo, indicar el período	• Bitácora de operación • Programas de mantenimiento	• Omisión del dato de horas y/o semanas trabajadas

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	de actividades (fecha inicial, fecha final) • Horas y semanas de trabajo (actividad principal) en planta (# de horas y semanas) • Fecha de inicio de operación de la planta (día, mes, año)		
Capital, matriz y/o corporativo asociado al establecimiento	• Participación del capital (marcar opción: solo nacional, mayoría nacional, mayoría extranjero, solo extranjero) • Nombre de la cámara o asociación a la que pertenece y # de registro de la misma • Datos de la compañía matriz o corporativo (nombre, país, estado o provincia, # Dun & Brandstreet) • Listado de instalaciones consideradas en el reporte consolidado[2] de compuestos y gases de efecto invernadero • Anexar el dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE	• Acta constitutiva de la empresa • Registro ante cámaras o asociaciones. Si hay más de una especificar la que sea más relevante • Dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE • El número Dun & Brandstreet es un código de nueve dígitos que identifica y enlaza a todas las compañías de la base de datos dispersas en el mundo, se puede buscar en la documentación de la empresa • Inventario de instalaciones • Para el reporte consolidado se debe incluir los nombres de las instalaciones, sucursales, locales y lugares donde se almacenan mercancías o sitios que reportan compuestos y gases de efecto invernadero que se incluyen en éste	

Notas generales

Nota 1: En este nuevo formato, existe la opción de compartir la información proporcionada con el INEGI para fines estadísticos, la aplicación preguntará al usuario si lo autoriza o no.

Nota 2: En este nuevo formato, el registro de todas las autorizaciones se hace en esta sección y no en las que son destinadas a información técnica como la 3 y 4 como lo pedía el formato anterior

Notas particulares

[1] Los **empleados verdes** son aquellos que realizan actividades que contribuyen substancialmente a preservar y/o restablecer la calidad del medio ambiente, cuyas actividades pueden incluir: medir, controlar o disminuir emisiones de contaminantes atmosféricas (EA), medir, controlar, disminuir o tratar aguas residuales (AR), medir controlar, disminuir, tratar, manejar o trasladar residuos sólidos, peligrosos y de manejo especial (RE), medir, prevenir y controlar radiación (RA), investigación y desarrollo (estudios o proyectos), enfocadas a la reducción de emisiones (aire, agua, suelo), residuos (peligrosos, sólidos municipales, manejo especial) (EP) y otras actividades de protección ambiental (OP)

[2] El **reporte consolidado** de emisiones de compuestos y gases de efecto invernadero, solo aplica para los Sectores de transporte, agropecuario, residuos y comercio y servicios.

INDUSTRIA DEL ASBESTO

En el presente documento, se muestran las características principales de la industria del asbesto, empezando con una descripción breve de lo que son estos materiales, su clasificación, lugares de extracción en el mundo, sus propiedades principales y sus usos.

Posteriormente se habla del proceso de extracción de los asbestos en general a partir de la información encontrada en las fuentes citadas en el texto, básicamente es una operación de minería con una planta de beneficio que consta de una serie de operaciones mecánicas de transporte y separación y clasificación de las fibras por su tamaño, ya que esta característica es una de las que se consideran para determinar la calidad del material a usar en diversas aplicaciones.

Después se habla de los procesos involucrados en la elaboración de productos de asbesto cemento y que corresponden al subsector “79”, el asbesto es usado para hacer cementos especiales que presentan propiedades muy útiles para la construcción en general y en particular para ciertas aplicaciones, sobre todo industriales, proporcionando una mayor resistencia al medio ambiente y al fuego entre otras.

Para el subsector “LN” se describe la elaboración de hilos de asbestos que se utilizan, junto con otros materiales sintéticos, para hacer telas y confeccionar ropa que ofrece protección contra fuego otras características y propiedades apreciadas actualmente. Otra aplicación importante de estos hilos de asbesto (junto con otros materiales, según se trate), es la elaboración de piezas sometidas a esfuerzos de fricción constantes, muy usadas en la industria metal mecánica como la automotriz y que se engloban en el subsector “LM”, además, también se usan las fibras mismas en la elaboración de pastas a base de resinas y otros materiales para luego moldear la pieza.

Para el subsector “LP” en el que se incluyen otros productos de asbesto, no se incluyó tal cual ya que la SEMARNAT no cuenta por el momento con información al respecto, al menos no se sabe de algún otro producto que no se encuentre dentro de los subsectores antes mencionados o en algún otro sector industrial.

Ya que a lo largo de los procesos descritos, se tienen equipos de combustión en donde los gases producidos dependen (principalmente) del combustible usado, en el anexo III de esta guía se muestra una recopilación de los contaminantes característicos producidos según éste, de acuerdo con la base de datos SPECIATE 4.2 de la EPA, cuándo en el texto se haga la referencia “gases de combustión que dependen del combustible utilizado”, la especiación de éstos se puede consultar en dicho anexo. En el anexo II se pueden consultar los factores de emisión del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4, N_2O).

Los procesos productivos que se describen en esta guía tienen propósitos ilustrativos siendo responsabilidad del usuario reportar el proceso que corresponda a su instalación con los detalles que este contiene

A continuación se presentan los principales errores identificados en las Secciones de las COAs reportadas por la Industria del Asbesto del 2005 al 2008:

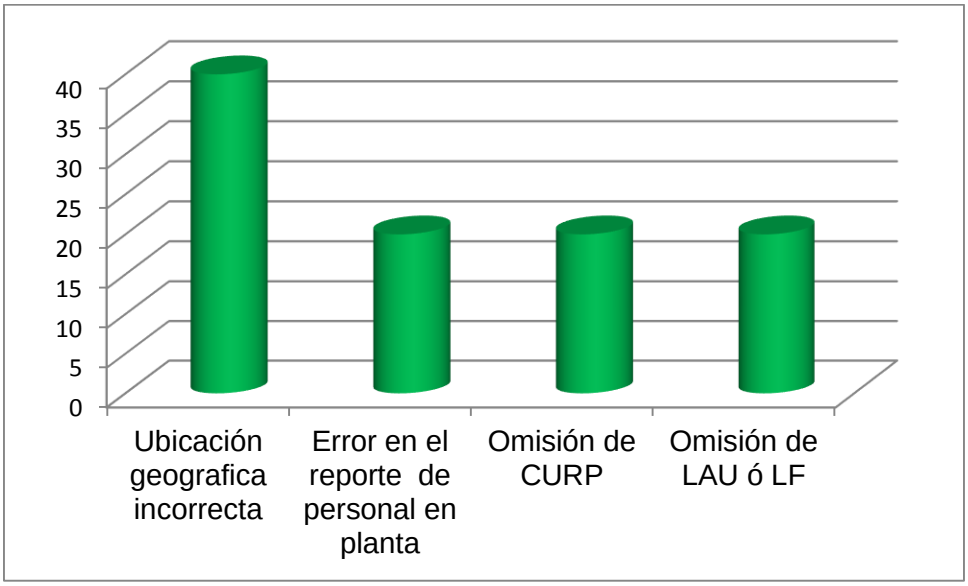


Figura 1. Errores más frecuentes en Datos de Registro de la COA (%)

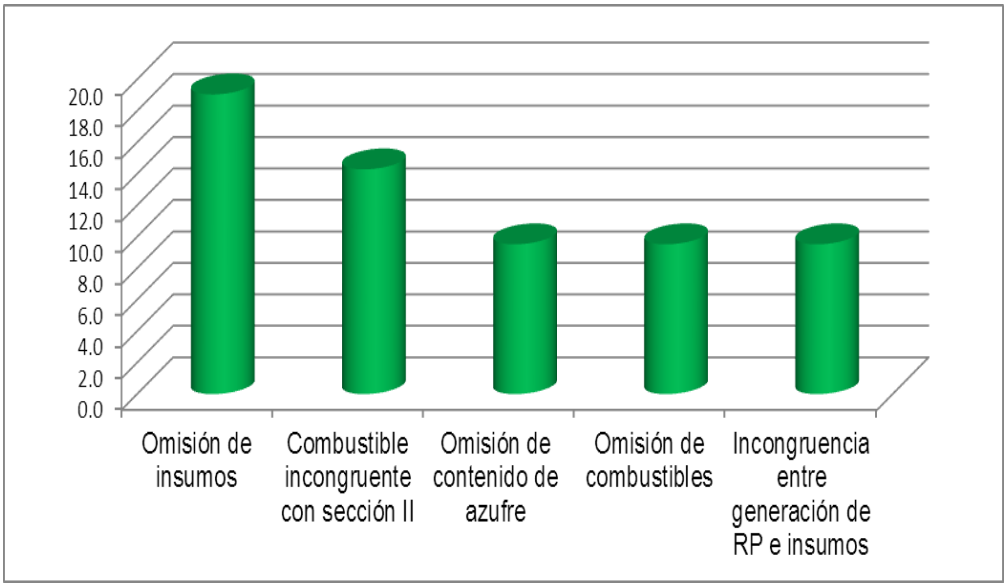


Figura 2. Errores más frecuentes en la Sección I de la COA (%)

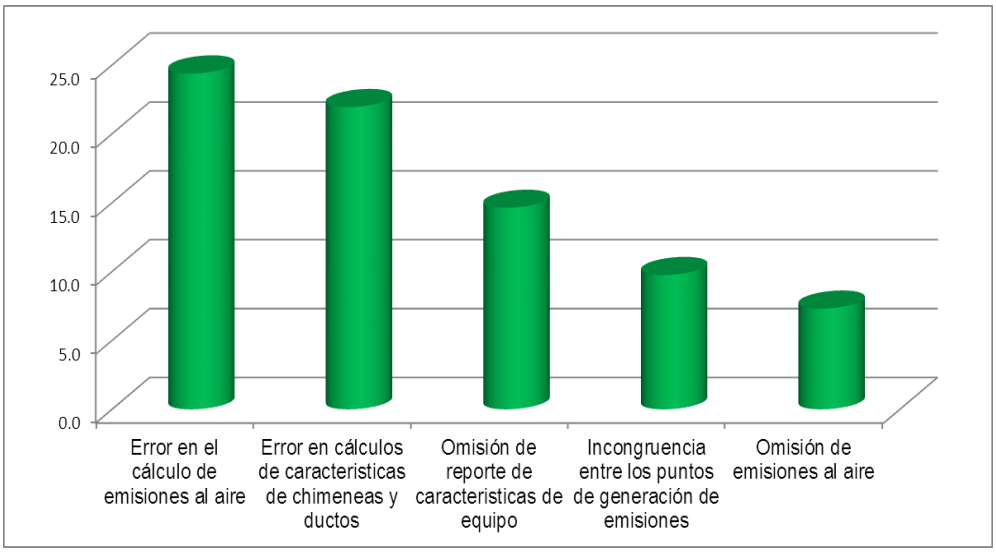


Figura 3. Errores más frecuentes en la Sección II de la COA (%)

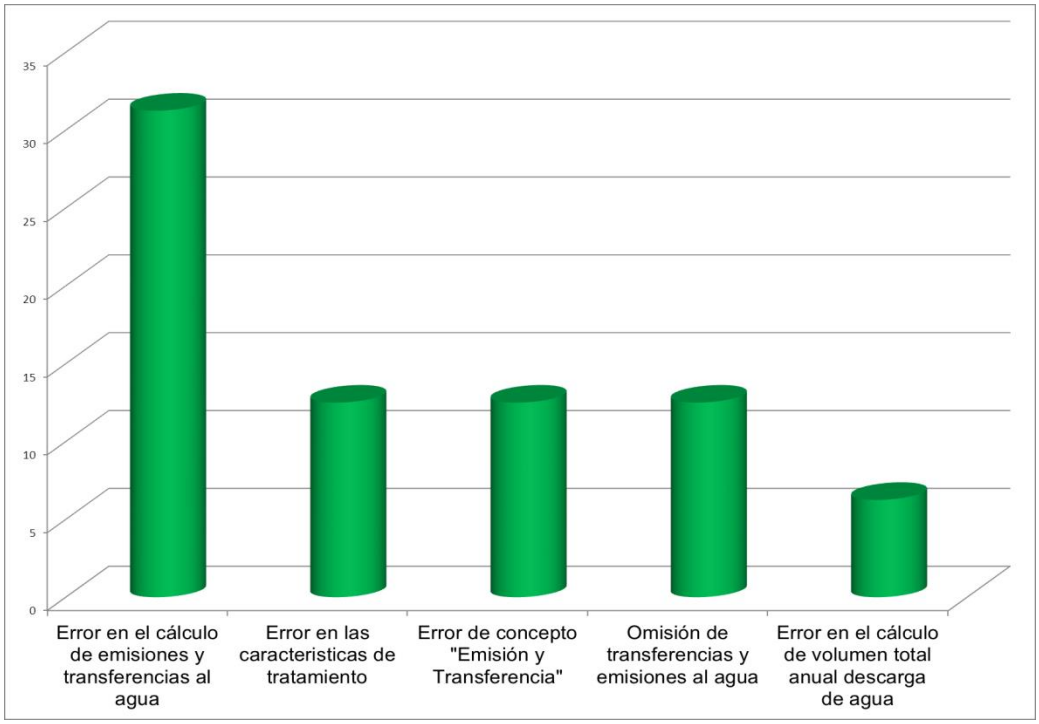


Figura 4. Errores más frecuentes en la Sección III de la COA (%)

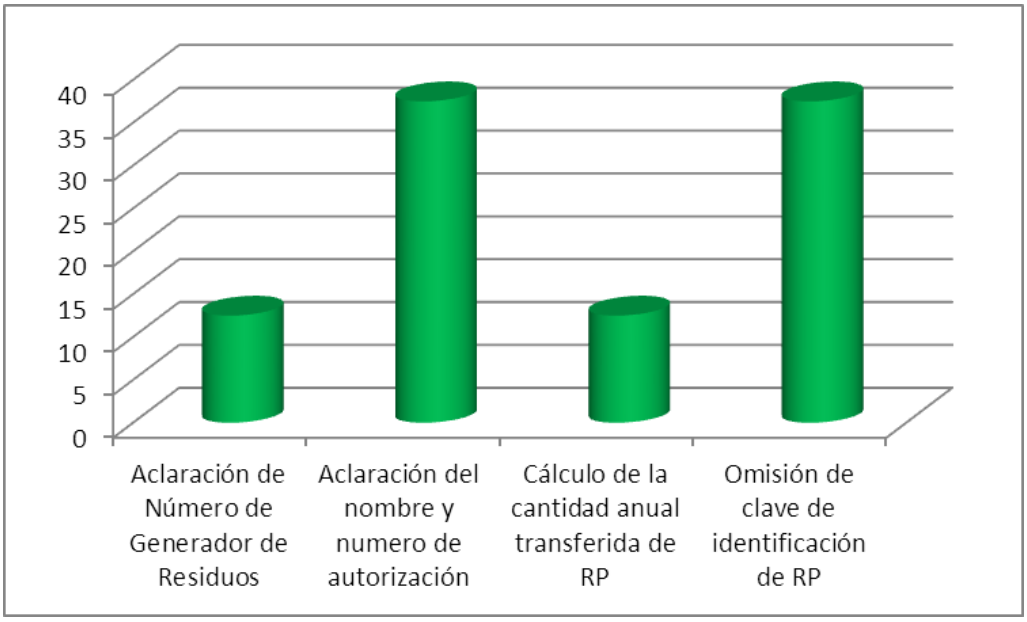


Figura 5. Errores más frecuentes en la Sección IV de la COA (%)

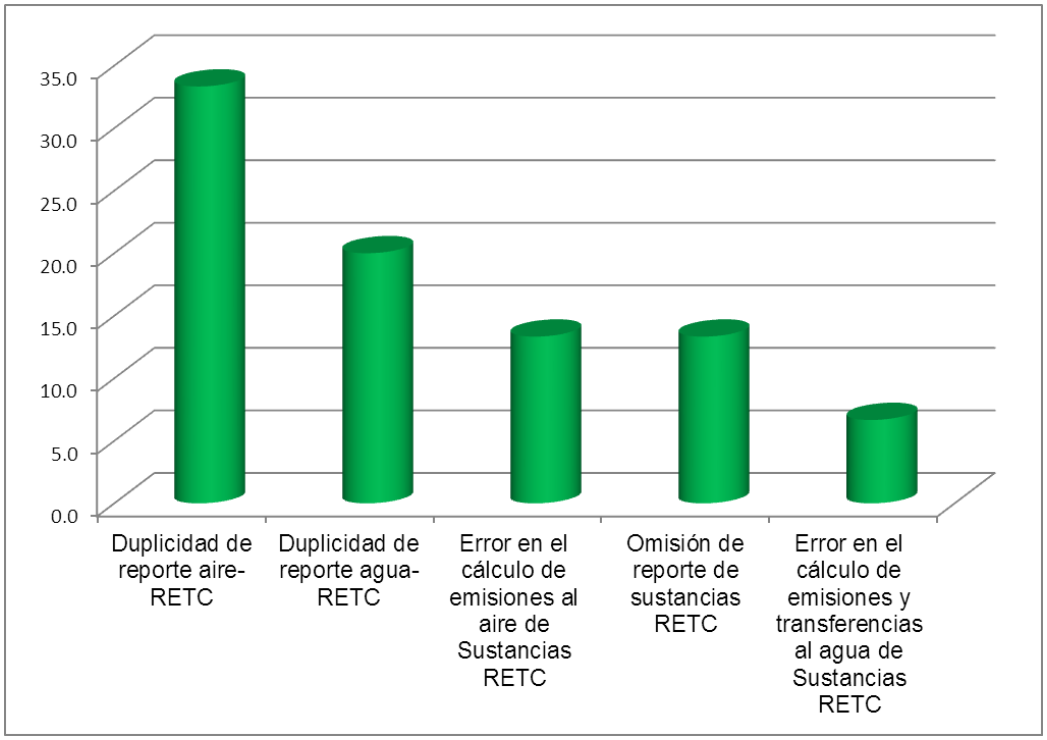


Figura 6. Errores más frecuentes en la Sección V de la COA (%)

Descripción General de los Procesos del Sector

LOS ASBESTOS

Los asbestos, pese a los problemas de salud que representan, no han desaparecido de la industria debido lo valiosas que son sus propiedades, los países productores, principalmente Canadá, se ha esforzado por promover técnicas, prácticas y procesos seguros de utilización.

Actualmente en México, estos materiales están prohibidos salvo para aquellas aplicaciones que no sean susceptibles de liberar fibras al usuario final, por eso es que se utilizan en la fabricación de cementos especiales, en la elaboración de autopartes que son sometidas a esfuerzos de fricción, ropa especial de protección contra fuego entre otros.

El término “asbestos” es uno colectivo que incluye a un grupo de minerales de silicato, aunque la Oficina de Minas de los Estados Unidos tiene catalogadas a más de 100 fibras minerales como “similares al asbesto”, solo se regulan en dicho país y en general en el mundo, a un grupo de 6 diferentes minerales, que son el crisotilo, amosita, crocidolita, antofilita, tremolita y actinolita, que se clasifican según su composición química (catión primario), su estructura cristalina y fibrosa (Asbestos.com, 2009).

En cuanto a su clasificación como fibra existen los de tipo “serpentina” que tienen una estructura de capas, mientras que los de tipo “anfíbol” la tienen del tipo cadena cristalina (GTZ, 1996).

Los asbestos “serpentinos” o de hoja rizada, incluyen la antigorita y al crisotilo, que es el por mucho el más utilizado de ambos, éstos están constituidos de capas de silicato tetraédrico que se mantienen unidas por grupos hidroxilo y por iones de magnesio, el crisotilo o “asbesto blanco” forma fibras de muy pequeño diámetro, son tubulares, muy suaves y flexibles, cada fibrilla individual tiene un diámetro de 10 a 250 Å, se originan de la descomposición hidrotérmica de la roca “olivino”, particularmente por intemperismo severo como el que se da en climas tropicales y subtropicales (GTZ, 1996).

Actualmente hay minas de asbestos serpentinos en Canadá en las provincias de Quebec, Ontario, Columbia Británica y Nueva Foundland, en Sudáfrica las hay en Zimbabwe y cerca de Botswana y en la región de los montes Urales principalmente en Bazenovo, Asbest y Dzetygara, es el tipo de asbesto más utilizado en construcción, alrededor del 95% en volumen respecto al total de asbestos utilizados en construcción corresponde a este tipo (GTZ, 1996).

Los asbestos anfíboles tienen una estructura de cadena cristalina, que los hace inherentemente fibrosos, las fibras individuales son más grandes, rectas, firmes aunque con elasticidad, en esta clasificación se encuentran la amosita, crocidolita,

antofilita, tremolita y actinolita (GTZ, 1996).

La amosita o “asbesto café” presenta fibras largas que pueden alcanzar los 35nm, sus puntas son filosas o punzantes lo que las hace peligrosas, es el segundo tipo más utilizado en construcciones (alrededor del 1% en volumen respecto al total de asbestos utilizados en construcción) y es utilizado principalmente en la fabricación de placas ligeras a prueba de fuego, existen importantes centros mineros de este material en Sudáfrica (GTZ, 1996).

La crocidolita o “asbesto azul” es el más peligroso tipo, muy utilizado para la fabricación de tuberías de alta presión (más del 90% del asbesto azul se usa fabricarlos), económicamente es el más importante de los asbestos anfíboles, sus fibras son de 0.1 a 0.2mm, su superficie está formada por tetraedros de silicato (SiO_4), existen importantes depósitos en Sudáfrica y Australia del Oeste (GTZ, 1996).

La antofilita es una variedad rica en compuestos de hierro, se utiliza en productos que requieren de gran resistencia a ataques químicos y al calor, es de color blanco y quebradizo (Asbestos.com, 2009).

La tremolita, de color blanco y gredoso, se encuentra en pequeñas cantidades en otros tipos de asbesto, se utiliza en la manufactura de talcos (Asbestos.com, 2009).

En 1986, al asbesto se le catalogó como “cancerígeno” (incluye a las 6 variedades descritas en este trabajo) por la Organización Mundial de la Salud, en la Unión Europea se empezaron a prohibir sus usos desde 1991 (SEMARNAT, 2010).

En cuanto al volumen producido a nivel mundial, más del 90% corresponde al crisotilo, aproximadamente el 4% la crocidolita y el resto a la amosita, antofilita, tremolita y actinolita (GTZ, 1996).

Los asbestos, como material poseen una serie de propiedades y características muy apreciadas por la industria, entre las más notables están: la alta resistencia a la tención, resistencia a la humedad, al calor, flexibilidad, elasticidad, no se queman, actúan como retardantes de flama en sus aplicaciones, resistencia química (en contra de ataques de ácidos y bases, varía según el material), capacidad de anclaje para diversos materiales orgánicos e inorgánicos, por lo anterior es que son utilizados en una gran cantidad de productos (GTZ, 1996), (INE, 1987).

Sus usos principales son en la industria de la construcción como tejidos, hilados e hilos ignífugos, guarniciones y juntas de fibra de amianto comprimido; agentes de refuerzo para caucho, plástico, cemento, planchas y paneles; papel, cartón para encuadernación y fieltro (SEMARNAT, 2010).

También se utilizan en tuberías y cañerías; filtros químicos y diafragmas, en materiales aislantes termo resistentes, recubrimientos para altos hornos y tuberías para líquidos calientes, como medio para material de relleno inerte (laboratorio y comercial), guantes y ropa ignífugos, fundas para zapatos de freno, base para

material de absorción, en la industria automotriz se utilizan para fabricar autopartes que van destinadas a soportar grandes esfuerzos por fricción (como balatas) entre otros (SEMARNAT, 2010).

Actualmente se han buscado y desarrollado algunos sustitutos por los problemas de salud que representan, adicionalmente, se han elaborado estudios en pases como Canadá (productor y exportador) para favorecer un uso seguro y responsable de ellos (Crysotile Ins, 1998), (GTZ, 1996).

En México no se producen comercialmente ya que las minas existentes no proporcionan material con la calidad adecuada. El principal centro minero en México fue el de “Concepción Pápalo”, ubicado en Oaxaca, éste operó hasta 1985 (SEMARNAT, 2010).

El asbesto utilizado en México se importa principalmente de Canadá, Brasil y Estados Unidos (INE, 1987). A partir de 1970, una gran cantidad de empresas en los Estados Unidos se trasladaron a México a raíz de que en ese país se empezaron a cerrar sus plantas debido a las demandas millonarias por daños a la salud (SEMARNAT, 2010).

EXTRACCIÓN DE LAS FIBRAS DE ASBESTO

Alrededor del 85% de estos materiales en el mundo, se extraen mediante la minería de a cielo abierto, en Canadá el 95% de la producción se obtiene por este método aunque en otros países como en Sudáfrica el 95% de su producción se obtiene principalmente por medio de la minería profunda y en China el 40% de la suya también, el contenido aproximado de asbesto en la roca madre es del 3 al 10% en masa (GTZ, 1996).

En el proceso de minería a cielo abierto, la roca madre (o roca cruda) es fragmentada y sometida a procesos de molienda para liberar las fibras, estas se separan del resto de los minerales mediante etapas sucesivas de cribado y tamizado (GTZ, 1996).

En la figura siguiente se muestra un esquema de la extracción a cielo abierto y proceso inicial de separación de las fibras.

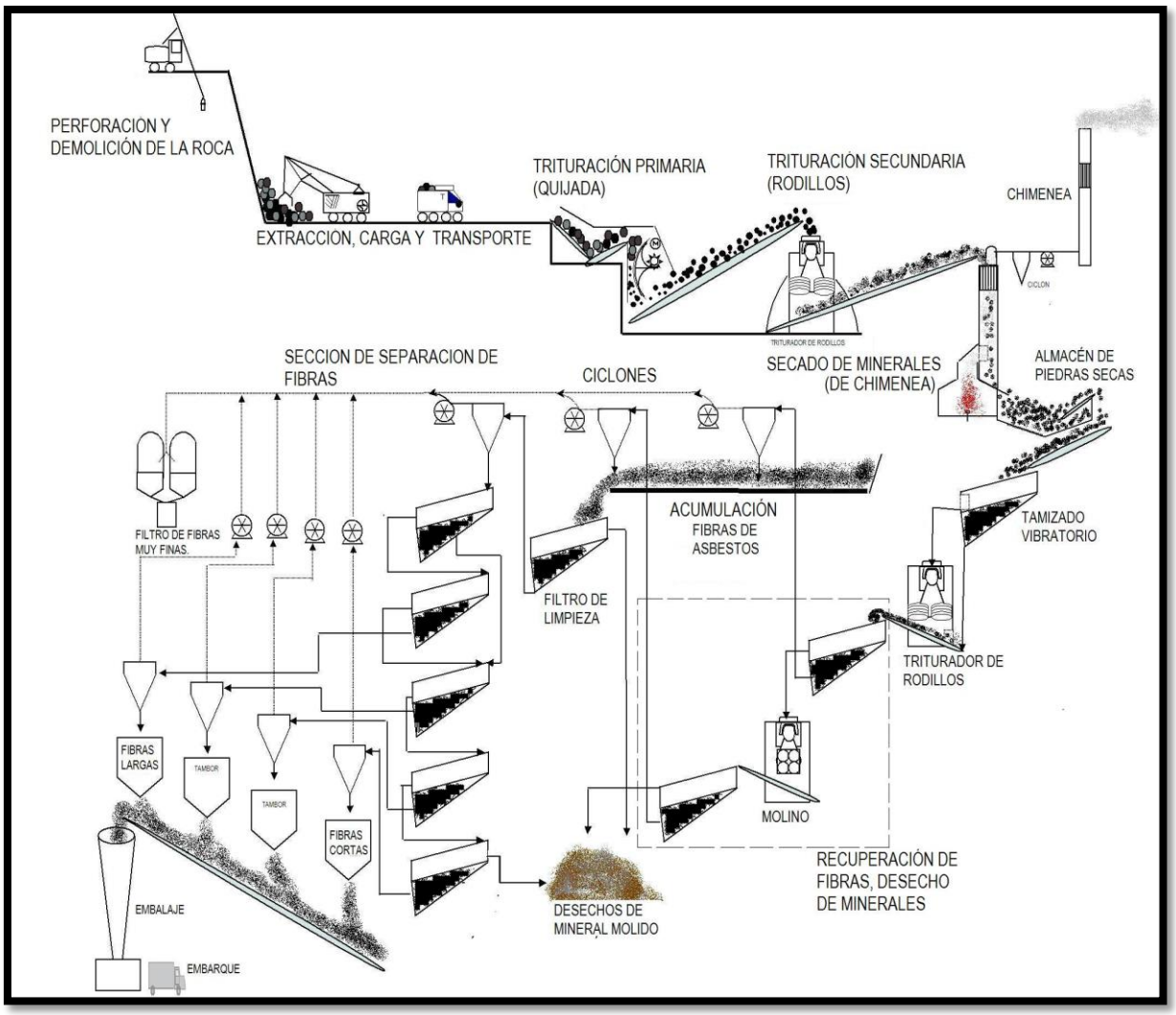


Figura 7. Esquema general del proceso de extracción y obtención de asbesto. Incluye la operación minera y las realizadas en la planta de beneficio para separar, transportar y clasificar las fibras (GTZ, 1996)

Perforación y demolición de la roca madre. Los minerales que contienen las fibras de asbesto se extraen directamente de la corteza terrestre, para lograrlo se utilizan técnicas de minería a cielo abierto, se hace el descapote del área (remover la vegetación y otras irregularidades del área), se hace un plan de minado, se barrena para colocar explosivos, se realiza la voladura primaria, el moneo, el tumbe y rezagado (SEMARNAT, 2007).

Extracción, carga y transporte. Posteriormente las grandes piedras se cargan en camiones y se llevan a una etapa de trituración primaria.

Trituración primaria. Las rocas son llevadas a un triturador de quijada para reducir su tamaño, las rocas que salen de ahí, más pequeñas pasan a una segunda etapa de trituración para reducir aún más su tamaño (GTZ, 1996).

Trituración secundaria. Las rocas que salen de la etapa anterior se llevan a un molino de rodillos en donde salen pequeñas piedras de 3 a 5 cm de diámetro, adecuadas para la planta de beneficio (GTZ, 1996).

Secado de minerales. Las rocas de mineral triturado se pasan a un secador de chimenea que generalmente está equipado con un ciclón para capturar partículas, una vez secas, las piedras se depositan en un almacén (o área).

Almacén de rocas secas. Una vez que las piedras o rocas salen del secado, se pasan a un almacén en donde se pueden enfriar y se guardan en lo que entran a la planta de beneficio.

Tamiz vibratorio. Una vez en la planta de beneficio, las piedras se cargan a un tamiz vibratorio para empezar a separarlas, los gruesos se envía a un triturador de rodillos para reducir aún más su tamaño y los finos se juntan con los gruesos ya molidos, esta operación se repite en múltiples ocasiones para limpiar y separar las fibras según su tamaño.

Trituración (de rodillos). Los gruesos, separados en el tamiz, se envían a un molino de rodillos para reducir su tamaño, al material ya triturado se le unen los finos de la etapa anterior.

Recuperación de fibra y desecho de minerales. La corriente formada, se envía a otro tamizado, y las fibras separadas se aspiran con aire y se envían a un ciclón, mientras que los gruesos se envían a un molino de bolas, el material molido que sale de éste se envía a otro tamiz donde los finos (asbestos) se recogen con aire, los gruesos constituyen el mineral de desecho (INE, 1987).

Acumulación de fibras útiles. Los asbestos recogidos por aire pasan por un ciclón en donde se separan las fibras más finas de las utilizables, las primeras se envían a una sección de filtros para capturarlas y las segundas se sedimentan y depositan en un área de acumulación de fibras de asbestos.

Filtro de limpieza. Las fibras de la sección anterior se pasan por un filtro de limpieza donde se eliminan residuos de minerales no útiles mientras que las fibras que si lo son, se separan con aire, estas son enviadas a un ciclón en donde las más finas se envían a una sección de filtros y las más gruesas se sedimentan y envían a una serie de tamizados con el fin de separarlas por tamaños (GTZ, 1996), (INE, 1987).

Sección de separación de fibras Las fibras útiles, ya limpias, entran en esta sección, en cada tamiz se separa mediante aire un tipo de fibras, éstas se envían a un ciclón donde las más finas se envían a los filtros y las correspondientes al tamaño seleccionado, se sedimentan y se recogen en un tambor, al final salen los minerales de desecho (GTZ, 1996), (INE, 1987).

Posteriormente, el material de los tambores se pasa, (según se necesite), a un equipo que llena los costales, (ahora de polietileno para evitar al máximo las fugas o

rupturas), con el material de asbesto, quedando listo para embarcarse hacia los clientes (INE, 1987).

Embalaje. Dependiendo del producto a elaborar, se adicionan las fibras de diferentes tamaños de cada tambor de fibras, según la composición deseada, los materiales se llevan a una máquina o silo que los mezcla y luego los empaca en bolsas de polietileno.

Filtros de fibras muy finas. Son sacos, conectados al final del sistema de aspirado, en donde se atrapan las partículas más finas y peligrosas de este material, el manejo de ellos debe de ser el adecuado para no liberar estos materiales.

Bandas de transporte en general. Son máquinas para el transporte y vertido de estos materiales, conectando diferentes secciones de la planta de beneficio.

Depósito de minerales de desecho Son lugares en donde se acumulan estos materiales.

Disposición de minerales de desecho. Son las actividades enfocadas a darle confinamiento final a estos minerales, incluyen el transporte, el vertido y la nivelación del terreno (INE, 1987).

Ciclones. Como ya se ha visto, se utilizan ampliamente para transportar y separar las fibras de asbesto, el volumen de aire utilizado es de 7 a 10 toneladas de aire por tonelada de fibra (INE, 1987).

Considerando la cantidad de aire utilizado y el tamaño de las partículas, es fácil inundar el área de trabajo con partículas de asbesto en caso de fugas, accidentes o un control inadecuado del proceso (INE, 1987).

EFECTOS AMBIENTALES DE LA EXTRACCIÓN DE LAS FIBRAS DE ASBESTO

En general, durante las operaciones de minería se generan daños ambientales notables como la destrucción de la orografía, la flora y fauna del lugar. Como ya se mencionó, en México no hay minería de asbesto, en países como Canadá se toman fuertes medidas para minimizar las afectaciones ambientales, mientras que en Sudáfrica y la India constantemente se presentan demandas por las pobres condiciones de salud de los trabajadores del sector.

Durante la **perforación de la roca madre**, los residuos emitidos a la atmósfera incluyen polvos, fibras de asbesto (partículas) y gases de combustión de las máquinas que operan y que dependen principalmente del combustible usado. Los residuos líquidos que generalmente se emiten pueden incluir fluidos de baterías que contienen elementos y compuestos de éstos como As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb entre otros, así como residuos de explosivos, combustibles y fluidos hidráulicos, los residuos sólidos pueden comprender depósitos de mena o minerales que no representan beneficio.

Durante **la extracción, carga y transporte** se generan residuos líquidos que incluyen de fluidos hidráulicos, de baterías (como ácido sulfúrico), además de nubes de polvo y partículas de asbesto.

Durante las etapas de **trituración primaria y secundaria** se generan polvos y partículas suspendidas de fibras de asbesto.

Durante el **secado de los minerales** se generan gases de combustión, dependiendo del combustible utilizado, la cantidad de polvos y partículas de asbesto se reduce considerablemente por el ciclón.

En el **almacén de rocas secas** puede haber partículas de asbesto aunque en una cantidad relativamente menor, ya que solo las fibras que están lo suficientemente sueltas son levantadas por el viento del lugar.

En el **tamiz vibratorio, los rodillos de trituración, la recuperación de fibra y desecho de minerales, la acumulación de fibras útiles** se pueden liberar de partículas de asbesto y polvos de minerales, mismos que pueden contener compuestos de elementos como As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb. Estos contaminantes pueden llegar al agua por operaciones de limpieza o constituir residuos sólidos.

Del **filtro de limpieza** se generan residuos sólidos compuestos del material atrapado en ellos, mismo que está constituido por fibras de asbesto que se volatilizan fácilmente.

En los **tambores de fibras** es donde es frecuente encontrar partículas de asbesto aunque existen plantas con circuito cerrado y/o con sistemas de eliminación de partículas en esta área (GTZ, 1996).

En la **sección de tamizados**, están conectados a ciclones para lograr la separación, por lo que las partículas de asbesto que salen medio ambiente y área de trabajo, son escasos (GTZ, 1996).

Durante el **embalaje** y sobre todo en el **vertido**, se liberan fibras de asbesto. En las **bandas de transporte y vertido**, se generan fácilmente partículas de asbesto, también, durante las **actividades de disposición** de minerales de desecho y en los **depósitos de minerales** de desecho son comunes.

79 FABRICACIÓN DE PRODUCTOS DE ASBESTO-CEMENTO

Desde los años 1880, se empezó a experimentar con mezclas de asbestos con otros materiales, buscando transferir las propiedades observadas en éstos al producto final, una de las mezclas que mostró dar buenos resultados para la industria de la construcción fue la de los asbestos y el cemento, ya para principios del siglo XX en los Estados Unidos eran materiales de construcción conocidos por ser relativamente baratos y de fácil producción, además sus propiedades químicas y físicas fueron

rápidamente valoradas (NPI, 2010).

En 1905 fueron introducidos como recubrimientos para calentadores, tuberías de vapor y hornos por H.W Johns Manufacturing Co., poco tiempo después, se vendieron como recubrimientos impermeabilizantes y aislantes para azoteas, haciendo prácticamente innecesario el mantenimiento por mucho tiempo (Woods, A.L, 2000).

Fue hasta 1907 cuando el ingeniero austriaco Ludwid Hatschek hizo posible la fabricación de productos preformados de asbesto cemento, mediante su máquina "Hatschek", que es un formador de hojas con base húmeda, (Woods, A.L, 2000).

Estos productos se fabrican partiendo del cemento, por lo general el conocido como "portland" que es un cemento hidráulico, al que se le añaden fibras de asbesto, muy frecuentemente de crisotilo para conferirle propiedades deseadas al producto final, su uso rápidamente se extendió a otras áreas de la construcción.

La cantidad de fibras adicionadas comúnmente está entre el 8 y el 30% en peso, aunque hay productos que llegan a tener hasta el 75% (Woods, A.L, 2000), ésta varía según el producto a elaborar, el método o proceso a utilizar para hacerlo y al costo, ya que las fibras son el aditivo más caro. También, según el caso, se le pueden agregar otros componentes como el dióxido de silicio, pigmentos, celulosa, perlita, silicato de calcio entre otros, para obtener las propiedades deseadas, bajar costos o ayudar a facilitar el proceso de manufactura (INE, 1987), (GTZ, 1996).

Los productos de asbesto cemento son muy utilizados en la construcción por su resistencia al medio ambiente e incombustibilidad, son materiales fuertes, parecidos al concreto armado, con más flexibilidad que éste, pudiendo producir placas y láminas de muchos tamaños, incluso aquellos relativamente grandes con espesores variados según la necesidad.

En general se realizan las operaciones siguientes en todos los procesos de fabricación, de una u otra manera (Crysotile Ins, 1998):

1. Desembolsado de las fibras de asbestos,
2. Desfibrado (preparación de las fibras),
3. Preparación de la pasta de asbesto y cemento,
4. Formación de la hoja o del tubo,
5. Curado,
6. Acabado,
7. Reciclado.

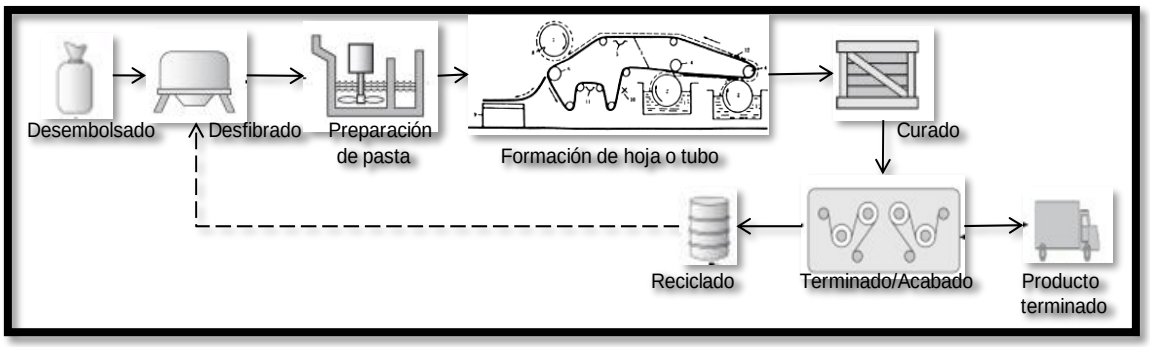


Figura 8. Esquema general de fabricación de productos de asbesto cemento. Construido con información de (Crysotile Ins, 1998)

Desembolsado. Para sacar las fibras de asbesto de las bolsas contenedoras, éstas se llevan a una estación apropiada para abrirlas, es importante cuidar la integridad de los sacos o contenedores para evitar que el material se pulverice y que los trabajadores se expongan a las partículas, de ser así, las bolsas rotas deben ser reparadas o el material reempacado y las maniobras las debe realizar personal entrenado y adecuadamente equipado para evitar problemas de salud (NPI, 1998).

Para controlar el nivel de partículas se recomienda utilizar agua, en lugar de trapear el área se recomienda limpiar con vacío para evitar que las partículas depositadas en el agua se sequen quedando en posibilidad de flotar otra vez (Crysotile Ins, 1998).

La mejor forma de deshacerse del empaque es el automático (sin la intervención humana), de no contarse con él, el personal encargado de desembolsar las fibras debe de hacerlo de tal manera que genere la menor cantidad posible de partículas suspendidas, además de contar con el equipo de protección adecuado y disponer adecuadamente de las bolsas o contenedores desde este punto (Crysotile Ins, 1998).

Desfibrado. El siguiente paso es el tratamiento de las fibras para separarlas, permitiendo que puedan mezclarse homogéneamente con los otros materiales como el cemento y otros aditivos, esta etapa es crucial para garantizar las propiedades deseadas en el producto final. Se hace mediante varios tipos de equipo, dependiendo del proceso en específico a utilizar, usando fibra seca, húmeda o una lechada acuosa (Crysotile Ins, 1998).

Los tipos de equipos utilizados frecuentemente para preparar (separar) las fibras son el kollergang (fibra seca o húmeda), el hollander (lechada acuosa), hydropulper (lechada acuosa), el desintegrador (fibra seca) y el willow (fibra seca), se pueden utilizar solos o en combinación dependiendo del tipo de materias primas, de factores económicos, tecnológicos y del tipo de producto a elaborar (Crysotile Ins, 1998).

El kollergang se opera con fibra seca o con el 30% de agua adicionada, usualmente se instala antes de un hollander o de un hidropulper, estos dos últimos también se utilizan solos, al utilizar el kollergang sin agua, generalmente se continúa con un hollander y después un desintegrador, éste último o el willow se utilizan solos

también (Crysotile Ins, 1998).

Para el control de partículas suspendidas se opera el kollergang en espacio cerrado, con una campana conectada a un sistema de extracción y filtros, el transporte de material de un equipo a otro también puede ocasionar la liberación de partículas de asbesto al aire, dependiendo del tamaño de la instalación y la forma de hacerlo (Crysotile Ins, 1998).

Preparación de la pasta de asbesto y cemento. El hollander y el hidropulper también pueden usarse para mezclar asbestos con cemento al final de la línea de desfibrado, en ocasiones con la ayuda de otros equipos (un tanque cónico con una bomba por ejemplo) y dependiendo de la forma en que se va a formar la hoja se puede adicionar agua o no, la mezcla o pasta preparada abastece a la sección de formación de la hoja y cuando es necesario, se coloca un hidropulper después del tanque de mezcla o pasta de la sección (o maquina) formadora de hoja para mantener lo más homogénea posible a la mezcla (Crysotile Ins, 1998).

Puesto que el hollander y el hidropulper son utilizados para hacer la pasta de asbesto y cemento la emisión de partículas aquí es casi nula, de haber en las adiciones, se puede controlar esparciendo agua la cual es también parte de la pasta (Crysotile Ins, 1998), algunos productos pueden requerir de la adición de solventes orgánicos como el fenol, además de resinas de varios tipos (como las fenólicas), fibras sintéticas, celulosa, dióxido de silicio (en diferentes formas), óxidos de hierro y pigmentos en general, carbonatos, puzolanas (es un tipo de arcilla muy usada en algunos tipos de cementos), entre otros.

La formación de la hoja o tubería. Esta parte es en sí, la central y más importante de los distintos procesos, existen 4 diferentes formas de elaborar la hoja:

1. Proceso húmedo a máquina Hastcheck,
2. Proceso húmedo a prensa,
3. Proceso semiseco a máquina,
4. Proceso de moldeo.

- *Proceso húmedo a máquina Hastcheck (láminas).* Una vez que los materiales han sido desembolsados y se ha preparado la fibra, principalmente por medios mecánicos, se hace la mezcla con el cemento (ver la sección de “desfibrado, anterior a esta) y los otros aditivos como el dióxido de silicio, la celulosa, entre otros.

  La pasta se introduce en la máquina formadora, la que tiene una rejilla giratoria en sentido horizontal, en ella se deposita una capa delgada de la mezcla, cuando la lámina formada sale de la pasta, un rodillo de caucho la presiona, después la lamina pasa por un área de vacío para secarla y posteriormente por un rodillo de acero que le da el grosor necesario, una vez que sale se corta por lo ancho y se separa (Woods, A.L, 2000), (INE, 1987).

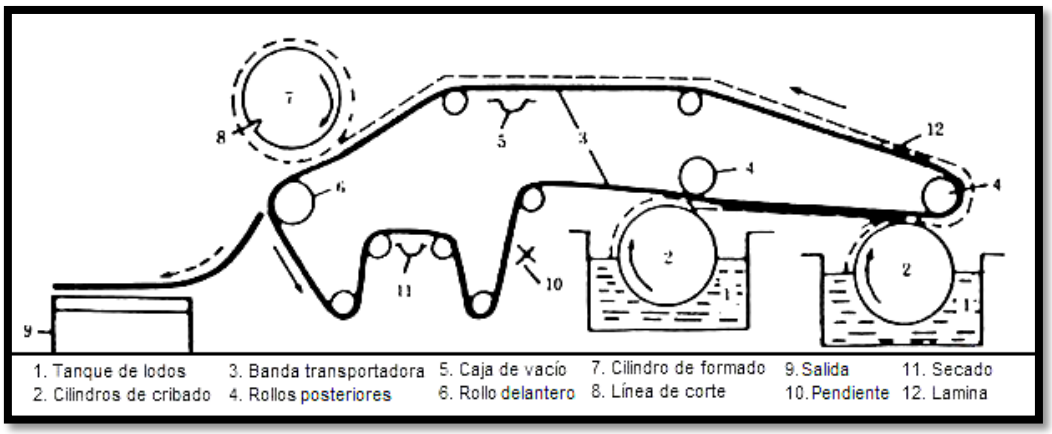


Figura 9. Dibujo de la máquina de Hastcheck para formar láminas de asbesto cemento, tomada de (Woods, A.L, 2000)

La lámina se apila junto con otras en una plataforma y se lleva a la sección de curado (4 semanas), el producto tendrá un lado lizo (por el rodillo de metal) y uno rugoso (Crysotile Ins, 1998).

De ser necesario, las láminas se pueden pulir con arena y se les puede aplicar algún tratamiento o recubrimiento superficial, los más comunes son cera y laca con pigmentos.

- *Proceso húmedo de prensa (laminas).* Se utiliza para formar piezas de formas diversas y se prefiere para espesores mayores a 9.5mm (3/8in), una vez que el asbesto ha sido desfibrado, se mezclan en seco con los otros ingredientes (cemento principalmente), posteriormente se pasan a un tolva de pesado y posteriormente a un mezclador húmedo, ahí se homogeniza la mezcla con agua y se pasa al molde de la pieza a fabricar, la prensa cae sobre ésta y el agua sale filtrada por la presión.

  Las láminas se apilan (a lo mas por 48 horas) y después se llevan al curado de 4 semanas.

- *Proceso semiseco a máquina (láminas).* Una vez que se ha desfibrado el asbesto y se ha hecho la mezcla con las debidas proporciones, se deposita ésta en seco, en una banda sin fin, formando capas delegadas a las que se les aplica la cantidad de agua necesaria para formar la lámina, misma que se hace pasar por rodillos de presión, posteriormente, la pieza ya formada, se hace pasar por un segundo juego de rodillos de mayor presión, en ellos se puede hacer alguna impresión en una de las caras (textura) según sea el caso para después cortar el material en exceso y dejar a la pieza de acuerdo a las dimensiones de especificación, el producto final se saca de la banda y se apila para llevarlo a curado, este proceso se utiliza para hacer tejas de construcción (GTZ, 1996), (INE, 1987).

- *Proceso de moldeo.* Una vez que los materiales están listos (desfibración y

mezcla), se hace la mezcla en base húmeda para introducirla en un molde de una pieza que por sus características, es difícil de hacer por otros procedimientos, dependiendo del caso se le agregan a la mezcla aditivos de proceso para facilitar el proceso de moldeado (sin afectar significativamente las propiedades del producto final), cada caso es diferente, se ha empleado para hacer tinacos (INE, 1987).

Formación de tubos. Éste es semejante al proceso húmedo a máquina ya descrito, con la diferencia de que, para este caso, se utiliza un mandril puesto a la salida de la máquina formadora de la hoja, éstos son desmontables para cambiarlos una vez que el tubo tiene el espesor deseado (INE, 1987), (Crysotile Ins, 1998).

Posteriormente se pasa el tubo con mandril al calandreo donde se le inyecta aire a presión en la interface de éstos, se hacen girar sobre rodillos y finalmente se precalienta el mandril para retirarlo, esto también ayuda a que el material se endurezca, y no se deforme durante el manejo (Crysotile Ins, 1998).

Una vez que el tubo está libre, se lleva a una estufa de fraguado para darle la dureza necesaria, después, se colocan en mesones para entrar a una autoclave de curado, ahí, el material se hidrata y si es necesario se adiciona algún componente para mejorar sus propiedades (uno común es el dióxido de silicio) (Crysotile Ins, 1998).

Una vez el tubo sale, está listo para el torneado para formar los extremos y el interior de los coplees según las especificaciones, por último se realizan las pruebas hidrostáticas que de manera general, implica someter el tubo a 3 veces la presión de operación para garantizar que el producto es adecuado (INE, 1987).

Curado. Es la operación que tiene por objeto hacer que el material se endurezca y llegue a tener las propiedades deseadas, los materiales de asbesto cemento pueden curar simplemente con el tiempo, en una bodega adecuada, también se pueden utilizar hornos o autoclaves utilizando vapor, dependiendo del producto, en la sección anterior se mencionó brevemente el curado de los que reciben los tubos (INE, 1987).

Terminado. Son las operaciones para cortar rebabas, tornear, pulir superficies y hacer perforaciones si es que se necesita, estos pasos son necesarios para que el producto cumpla con las especificaciones.

Acabado. Consiste en la serie de procesos destinados a conferirle propiedades adicionales al material, generalmente a su superficie, los productos de asbesto cemento reciben acabados decorativos, lacas protectoras y en el caso de tubos, se hacen para que puedan unirse a otros (INE, 1987).

Reciclado. Cuando algún producto sale mal, en ocasiones es posible reincorporar los materiales al proceso productivo moliéndolo, esto puede generar partículas de asbesto.

EFECTOS AMBIENTALES DE LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS DE ASBESTO-CEMENTO

Durante el **desembolsado y el desfibrado** la emisión de partículas de asbesto es el principal aspecto de cuidado, éstas pueden pasar al agua en las labores de limpieza y mantenimiento de las instalaciones (algunas partículas de asbesto se quedan en las paredes y pisos), estas aguas al secarse las depositan en el lugar, dejándolas libres para volver a "suspenderse" en el aire.

También puede haber residuos sólidos que contengan partículas, derivados de actividades de mantenimiento, las bolsas que las contienen se consideran RPs por tener fibras que fácilmente pasan al aire.

Durante la **preparación de la pasta también** se emiten partículas de asbesto, sobre todo en el momento de pesar y verter los polvos y si se usan solventes (como el fenol), COVs provenientes de ellos.

Durante la **formación de la hoja** (o del **tubo**, según el caso), puede haber partículas de asbesto en el aire en procesos semisecos aunque la cantidad generalmente es menor a la generada durante la preparación de la pasta.

En el **curado** los contaminantes producidos son los gases de combustión, ya sea para secar con aire o vapor. Durante el **terminado** puede haber emisión de partículas de asbesto al aire y al agua, por la limpieza de la zona y por la utilización de ésta en dichas operaciones, también se pueden generar residuos sólidos del material.

En el **acabado** puede haber partículas aunque no solamente de asbestos, (pueden incluir compuestos de elementos como As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb entre otros) también puede haber vapores de solventes (según el caso), algunos desechos de este tipo se van como residuos en el agua o constituyen residuos sólidos (INE, 1987).

Como ya se ha visto, al moler materiales para **reciclarlos**, se pueden generar partículas de asbesto.

LN FABRICACIÓN DE HILOS DE ASBESTO

Antes de fabricar hilos de asbesto, se siguen las operaciones de desembolsado y desfibrado como el caso de los productos de asbesto cemento, el desfibrado puede hacerse de varias formas pero la más común es por medio de rodillos en maquinas especiales.

Existen básicamente 2 procesos para elaborar hilos de asbesto, los húmedos y los secos, los primeros tienen limitaciones porque las propiedades de las fibras se alteran y no son adecuadas para todos los casos (INE, 1987).

Proceso seco. Éste es parecido al proceso textil común, en la operación del cardado igual que con los textiles "comunes" la fibra de asbesto se vacía en un recipiente y se

mezcla con las otras fibras como la de vidrio, cerámica, rayón, algodón, PBI, kevlar, nomex, alamidas en general, acrilán, polipropilenos de distintos pesos moleculares, entre muchos otros, según se necesite, ésta se mezcla se peina para formar una trama de fibras paralelas, éstas se dividen en tiras que después son hiladas para formar madejas de hilo (INE, 1987).

Los hilos producidos anteriormente se almacenan y agrupan en una cordonera y de ser necesario, se introducen en un horno para afinar sus propiedades y eliminar rebabas o sobrantes, una vez que los hilos están listos, se tuercen para obtener el hilo final (producto), dependiendo de lo que se quiera hacer será la torcedura (mayor torcedura, mayor rigidez), posteriormente este hilo es embobinado para almacenarlo, empacarlo y venderlo (SEMARNAT, 2001).

Proceso húmedo. Las fibras de asbesto se mezclan con agua y diversos aditivos químicos, se forma una pasta que se agrega a un extrusor que forma el hilo simple, con el que se siguen las operaciones descritas en el proceso seco (INE, 1987).

Los productos textiles de asbesto son generalmente costosos y la fabricación es difícil, los productos de hilo de asbesto pueden incluir entre el 75 y el 90% de este material, además de que el material ya hecho puede combinarse con otros materiales para la confección de una prenda o equipo de protección, como el algodón y fibras sintéticas (nylon por ejemplo) (Crysotile Ins, 1998).

Existe una clasificación de las fibras de asbesto, en grupos, según su longitud. Según ésta, se tienen diferentes productos elaborados, a continuación se dan algunos ejemplos:

Las fibras del grupo 3 se utilizan para elaborar revestimientos de frenos y embragues (autopartes), también se elaboran con ellas empaques, disponiendo estos textiles en capas con aglutinantes (INE, 1987).

Las fibras del grupo 4 se utilizan para hacer papeles, juntas y otras piezas de tubería, Las del grupo 5, más cortas también se utilizan en estos productos aunque combinadas con fibras más largas o fibras de otros orígenes (INE, 1987).

Las fibras del grupo 6 antes se desechaban pero ahora se utilizan en la elaboración de papel y estuco, las del grupo 7 antes de desecho también por ser muy cortas, ahora se utilizan, junto con las captadas en los filtros para integrar materiales de relleno (INE, 1987).

Los hilos de asbesto se utilizan para hacer textiles que por naturaleza, ofrecen una buena protección contra el fuego, éstos también son utilizados para hacer revestimientos de piezas sometidas a fricción.

EFECTOS AMBIENTALES DE LA FABRICACIÓN DE HILOS DE ASBESTO

En el **cardado** se tiene generalmente problemas de emisión de partículas de

asbesto, en el **hilado**, también pueden existir problemas de este mismo tipo por las velocidades de trabajo y por la ruptura de hilos, en el **tejido** los problemas de este tipo son menores pero también hay riesgo de exposición (INE, 1987).

En el **proceso húmedo** se reducen mucho los problemas de emisiones de partículas porque estas están en un medio liquido que las contiene, sin embargo en el **hilado** y **tejido** también puede haber emisiones, adicionalmente, se trabajan con solventes que pueden generar vapores, el fenol es uno de los solventes que todavía se utilizan (Crysotile Ins, 1998).

En el caso de tener una etapa de **horneado**, se producen gases de combustión que dependen (entre otros factores) de los combustibles utilizados.

Adicionalmente a los problemas ya descritos en los procesos seco y húmedo, los **productos textiles (ropa)** contiene fibras libres (sin un aglutinante) que pueden liberarse con el tiempo en forma de pelusa. De forma general se sabe que las emisiones de la industria textil del asbesto son de las más significativas (INE, 1987).

LM FABRICACIÓN DE PIEZAS DE FRICCIÓN (AUTOPARTES)

Para elaborar piezas como embragues, frenos, juntas y demás piezas sometidas a grandes esfuerzos de fricción, se sigue el siguiente proceso.

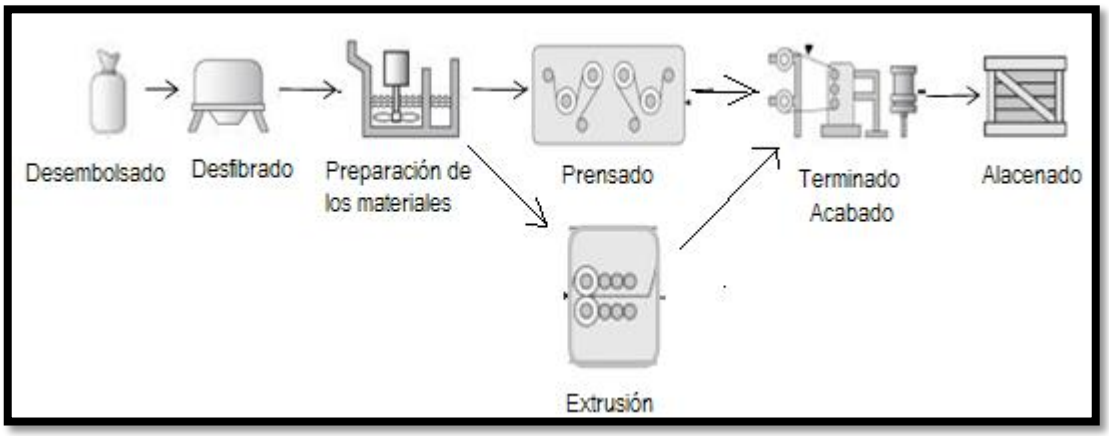


Figura 10. Esquema general de la fabricación de piezas de fricción como autopartes

El desembolsado y la desfibración son fueron descritas previamente y básicamente no difieren en esta.

La preparación de la mezcla. Está en función del tipo de proceso utilizar, los materiales que se utilizan para hacer estas piezas generalmente son:

1. El aglutinante, que pueden ser resinas naturales, fenólicas o de otro tipo, hule sintético.
2. El material de refuerzo, que generalmente son fibras de crisotilo, en ocasiones se incluye fibra de vidrio y en ciertos productos mallas de alambre.

3. Aditivos o complementos que se usan según se necesiten, éstos que pueden ser Minerales como vermiculitas, dolomitas, cromita, perlita, alúmina o la barita metales como el plomo o latón, materiales carbonosos como el grafito, asfaltos carbón, azufre, óxido de aluminio entre otros.
4. Solventes como el metanol, hexano, thiner, aceites como el de linaza, diversos hidrocarburos como mezclas de naftas.
5. Agentes químicos como la anilina, que puede ser necesaria para el fraguado de ciertas resinas (muchas veces está contenida en ellas), formaldehido contenido también en algunas resinas, acrilonitrilo.

Una vez que los materiales se tienen en la forma adecuada, se pesan y se mezclan en las proporciones requeridas para el producto final, ya que se tiene la mezcla preparada se pasa a la sección siguiente.

Si el paso siguiente es la extrusión, se hace lo mismo pero en base húmeda, utilizando solventes y otras resinas adicionales para hacer una pasta homogénea que se alimenta al extrusor.

Prensado (preformado y prensa caliente). La mezcla en seco (resina, asbestos, complementos) se lleva a tanques abiertos de alimentación de las prensas, de aquí, se pesa y se transfiere la cantidad necesaria a cada molde, una vez aquí, se preforma la pieza, en siguiente paso es llevar estas piezas a la prensa caliente, donde se endurece y toma consistencia, posteriormente se deja curar y para luego sacarlas de las prensa caliente y de los moldes (Crysotile Ins, 1998).

Extrusión. La pasta se introduce en un extrusor que consta de un rodillo sin fin que calienta el material y le da forma, este material se utiliza para moldear las piezas.

Cortado, taladrado y esmerilado. En esta etapa se cortan las rebabas, salientes y sobrantes de la pieza y de ser el caso, se hacen los orificios necesarios a la pieza y/o el esmerilado (Crysotile Ins, 1998).

Acabado. Finalmente se le da a la pieza, una pulida general para alisar la superficie y hacerla adecuada para su función, de ser el caso, se puede aplicar una capa de protección con alguna resina o laca a la pieza o a ciertas superficies de ella.

EFECTOS AMBIENTALES DE LA FABRICACIÓN DE PIEZAS DE FRICCIÓN (AUTOPARTES)

En la **preparación de la mezcla** puede haber partículas de polvo y asbesto liberadas al medio ambiente que constituyen un riesgo para los trabajadores, así como vapores de solventes orgánicos utilizados en preparar la pasta para extrusión, como el fenol, el formaldehido, la anilina, el acrilonitrilo, metanol, hexano, thiner y otros hidrocarburos (naftas) que también se pueden liberar como COVs, algunas resinas utilizadas pueden contener trazas de cianuros que pueden terminar en el agua al limpiar y darle mantenimiento al equipo (Crysotile, 1998).

Durante el **proceso de preformado y prensa caliente** puede haber liberación de

partículas de asbesto peligrosas para la salud del trabajador, COVs que pueden incluir los ya mencionados, algunas resinas pueden contener restos de cianuros que pueden terminar en el agua al limpiar y darle mantenimiento al equipo.

Durante la **extrusión** no hay liberación de partículas de asbesto pero pueden liberarse COVs, como los ya mencionados, también éstas pueden contener pequeñas cantidades de cianuros que pueden terminar en el agua al limpiar y darle mantenimiento al equipo (Crysotile Ins, 1998).

Durante el **corte, taladrado y esmerilado** pueden generarse polvos con residuos de asbesto, generalmente se hace con el apoyo de sistemas de aspirado y filtrado de polvos (Crysotile Ins, 1998).

En el **acabado** pueden generarse polvos con residuos de asbesto, generalmente se hace con el apoyo de sistemas de aspirado y filtrado de polvos, también puede haber residuos de pigmentos o pinturas.

Durante todas las etapas puede haber residuos de materiales que se limpian periódicamente para mantener la calidad del producto. Algunos contaminantes pueden pasar al agua durante operaciones de lavado de equipos y mantenimiento frecuente de áreas de trabajo.

SERVICIOS AUXILIARES

Una parte importante en cualquier establecimiento industrial, es el área de administración y servicios auxiliares. En la industria en general, las características especiales, ubicación, distribución e incluso la existencia misma dentro de cada sitio de trabajo, varían ampliamente según las necesidades y condiciones particulares, por lo que no es posible elaborar un diagrama general. Para el presente documento se consideró incluir, sólo de manera general, los siguientes elementos:

- Laboratorio.
- Zonas de almacenamiento.
- Operaciones de transporte de hidrocarburos y otros compuestos.
- Vehículos de transporte y de carga.
- Almacén temporal de residuos peligrosos.
- Planta desmineralizadora.
- Planta de tratamiento de aguas residuales.
- Calderas y equipos de combustión.
- Planta auxiliar de generación de energía eléctrica.
- Mantenimiento.
- Servicios generales.
- Sistemas contra incendios.

Laboratorios. Para realizar pruebas de calidad a materias primas, como pueden ser resinas utilizadas en la elaboración de productos, para hacer pruebas de propiedades mecánicas en productos terminados, en ocasiones para hacer análisis

de composición de productos, aguas residuales o subproductos, la información que genera el laboratorio ayuda tener un mejor control de proceso, a mantener un estándar de calidad y a tomar decisiones como si un material de desecho se puede reciclar o no.

Algunos laboratorios utilizan artículos de asbesto para hacer sus pruebas (por ejemplo, rejillas con este material entre otros).

Nota: Se puede consultar el listado 2 de la NOM-052 SEMARNAT-2005, los residuos que correspondan a la descripción NE01, NE02 o NE03 son RPs aquellos que contengan asbesto inmerso en el seno de otros materiales de tal forma que no sean fácilmente liberados no son RPs.

En caso de tener un residuo con asbesto y ser RP, para efectos del RETC, se debe reportar la masa total de dicho residuo en la sección 4.1 y en la 5.2 la masa de asbesto contenida, el contenido de asbesto en un producto puede ser consultado con el fabricante.

Zonas de almacenamiento. Estas áreas pueden ser desde unos cuantos m^2 de almacenes, bodegas con zonas, tanques y/o silos (para sólidos) de almacenamiento con un volumen relativamente pequeño hasta áreas mayores propiamente adecuadas para almacenar los insumos, materias primas y otros materiales utilizados en las actividades productivas y de mantenimiento. De igual forma, los productos suelen requerir de almacenamiento, estos pueden incluir desde los asbestos en sí (a granel, en supersacos, etc.) hasta productos elaborados con ellos (hilos, textiles, piezas moldeadas etc.). Dependiendo del tipo de empresa y procesos llevados a cabo, será la configuración de estas áreas. En el sector de asbestos también se pueden utilizar insumos o materias primas provenientes de la industria química como resinas de varios tipos, algunos polímeros y solventes, por lo que pudiera ser necesario incluir una zona de granjas de tanques para almacenar estos compuestos.

De las granjas de tanques que contienen compuestos orgánicos (y varios inorgánicos) se desprenden emisiones de compuestos orgánicos totales (TOCs), compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos orgánicos no volátiles (noCOVs) y compuestos inorgánicos que provienen de la operación normal y del manejo de éstos, el AP-42 en su sección 7.1 describe estos equipos (tanques horizontales, con techo flotante externo, interno, fijo, a presión, de espacio variable de vapor etc.) así como una forma de estimar sus emisiones por trabajo (operaciones de llenado y vaciado) y por la sola contención de líquidos orgánicos volátiles (standing losses). Estas estimaciones requieren un conocimiento de las características principales del tanque, el líquido volátil contenido y manejado, condiciones ambientales y fenómenos de transferencia de materia (y energía), el software “TANKS” de la EPA, contempla lo mencionado y es de distribución y uso gratuito.

Algunos ejemplos de los insumos utilizados fueron descritos en los procesos productivos mencionados. Se recomienda tener áreas separadas y bien señalizadas

para la materia prima, reactivos y material de empaque. Debe recordarse que la materia prima y reactivos considerados materiales peligrosos requieren de un almacén especial.

Operaciones de transporte de hidrocarburos y otros compuestos. Si se requieren combustibles para las operaciones y actividades llevadas a cabo y/o para los vehículos utilizados, puede ser necesario que el sitio o instalación incluya una instalación para manejarlos. Otros compuestos orgánicos pueden ser manipulados en una empresa tratadora según el tipo de residuos manejados, tratamientos aplicados y productos obtenidos.

Aunque no es dirigido para este sector, el AP42 sección 5.2 **Fuente especificada no válida.**, describe las operaciones de carga, transporte y descarga de combustibles y una forma de estimar las emisiones correspondientes. Esta información puede ser útil para algunas empresas. Para el resto de las operaciones de transporte de sustancias químicas sobre las que no hay información, queda en las empresas la oportunidad de estimar las emisiones de contaminantes y si es posible, el desarrollo de una metodología de estimación. (Además de realizar la operación en forma eficiente y segura).

Vehículos de transporte y carga. Como barcos, helicópteros, carros, montacargas, grúas entre otros, generan gases de combustión según el combustible utilizado, el establecimiento es responsable de éstos (o de la empresa a la que pertenezcan), por lo que deberá reportar el combustible empleado y las emisiones relacionadas, el AP42 en su volumen II trata sobre la estimación de las emisiones de fuentes móviles.

Para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para transportes. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Almacén temporal de residuos peligrosos. Es el área designada y equipada adecuadamente para contener los residuos peligrosos mientras se dispone de ellos (dentro del establecimiento o transfiriéndolos a un tercero). El tiempo que los residuos permanecen almacenados y las condiciones de almacenamiento deben ser registrados en la sección IV de la COA.

Algunos de los residuos peligrosos almacenados pueden ser empaques, recipientes y/o contenedores de residuos peligrosos e insumos que contengan reactivos con características de peligrosidad (por ejemplo, los sacos de fibras de asbesto, el fenol, presente resinas etc.), lo mismo para aceites gastados, estopas y trapos de mantenimiento, lodos de tratamiento de aguas, entre otros.

*Planta desmineralizadora de agua***.** Algunas aplicaciones tecnológicas, propias del sector y los equipos de calentamiento como calderas o generadores de vapor, necesitan que el agua empleada en ellos cumpla con ciertas especificaciones

técnicas (básicamente estén libres de sales y metales) para evitar interferencias en los procesos e incrustaciones en tuberías y equipos; por lo que estas plantas pueden ser necesarias en instalaciones de este sector, ellas pueden generar lodos de tratamiento con los metales y sales retirados del agua.

Algunos procesos utilizan vapor para curar productos de asbesto cemento como láminas, tejas, tubos entre otros. Estas plantas producen arenillas o lodos que contienen los minerales retirados del agua, generalmente el volumen de estos es muy reducido.

Planta de tratamiento de aguas residuales. Este tipo de instalaciones por lo general, se incluyen dentro del "proceso productivo" de la instalación de tratamiento de residuos peligrosos ya que realizan una función que es característica del sector (tratar residuos), en ocasiones, las corrientes que contienen RPs se tratan en secciones o módulos particulares según el tipo de contaminante presente y la descarga de éstas, se pasa a otro modulo o planta de tratamiento de aguas "más común" que acaba de ajustar las características del agua para poderla reutilizar o descargar.

Algunas instalaciones cuentan con plantas tratadoras de aguas negras además de tener módulos para dar tratamiento a corrientes industriales con características especiales, otras empresas tienen este tipo de plantas dándole el servicio directamente a los efluentes de compañías en particular que las subcontratan para estos servicios, de ser el caso anterior, la empresa que administra la planta de tratamiento de aguas debe de hacer el reporte de su propia COA.

Las emisiones al aire provenientes de estas plantas, son principalmente gases de efecto invernadero, principalmente el metano, proveniente de procesos biológicos, que puede ser colectado y utilizado como fuente de energía o por lo menos debe de ser conducido a un quemador elevado para ser destruido, también pueden generarse CO_2 y N_2O aunque en menor grado. Las emisiones al aire de estas plantas se detallan en el AP42, sección 4.3, programa WATERS9 de la EPA, disponible sin cargo, ayuda a estimar estas emisiones (USEPA, 1998b).

Las descargas (emisiones) de aguas tratadas pueden incluir grasas y aceites, sólidos suspendidos totales, nitrógeno total, fosforo total, metales pesados (como el As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), materia orgánica (medida como DBO) entre otros. Se espera que los parámetros de descarga estén dentro de las regulaciones y normatividad correspondiente, para el reporte de la COA se deben de reportar todos los contaminantes que se detecten o existan, no solo aquellos obligados por la ley, los contaminantes no normados se pueden estimar mediante factores de emisión, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.

El uso del agua en la industria del asbesto es relativamente bajo comparado con el que se consumen en otros sectores. Actualmente hay procesos para obtener fibras de asbesto en base húmeda que reducen notablemente la emisión de partículas a la atmosfera, sin embargo, el consumo de agua es considerablemente mayor al

observado en empresas que siguen procesos secos.

Nota: El agua de abastecimiento puede traer ya concentraciones de algunos de los "contaminantes" presentes en las descargas, (como por ejemplo metales pesados), algunas instalaciones hacen la medición de especies químicas presentes en descargas y en agua de entrada para estimar qué tanto de dichas especies químicas se "agregó" durante el proceso productivo, la aclaración se hace ante la CONAGUA y se reporta la "emisión" del agua de la descarga en la sección 3.2.3 si la diferencia no rebasa el umbral (en el caso de sustancias RETC), si es igual o mayor a éste, entonces se reporta en la tabla 5.2, para contaminantes no RETC todo reporte va en la tabla 3.2.3.

Calderas y equipos de combustión Las calderas generalmente presentes para proporcionar agua caliente o vapor, además de su uso para el servicio de aseo del personal y la cocina, produce gases de combustión según el tipo de combustible usado y el tipo de equipo empleado. Otros equipos de combustión sirven para proporcionar energía térmica al proceso como calentadores, secadores indirectos, algunos hornos. (En general los equipos que queman algún combustible fósil sin que los gases entren en contacto directo con las corrientes de proceso).

El agua para la generación de vapor se acondiciona para evitar la incrustación, algunos de los insumos utilizados son el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH, tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como "morfolina"), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas de tolitriazol entre otros.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Planta auxiliar de generación de energía eléctrica. Dada la importancia de mantener un proceso continuo, muchas plantas que operan con suministro externo, también cuentan con una planta auxiliar o incluso son totalmente autosuficientes en este aspecto, produciéndola a partir de los combustibles fósiles como combustóleo, diesel, gas natural, combustibles formulados entre otros, generando gases de combustión según el tipo de combustible usado y el equipo empleado.

La mayoría de los motores y equipos de una planta trabajan con 440V o 220V y 3 fases, y para el área administrativa, laboratorios y equipos menores se usa una fase y 110V.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Mantenimiento. Hace referencia al área en donde se tienen los equipos, máquinas, herramientas y personal para dar mantenimiento preventivo y correctivo a las partes del proceso. El personal que labora en empresas que manejan asbesto debe de tener la capacitación y equipo adecuado para evitar la exposición a las fibras suspendidas en el aire y que los residuos que las contengan las puedan generar. Algunas instalaciones subcontratan estos servicios.

Nota: Se puede consultar el listado 2 de la NOM-052 SEMARNAT-2005, los residuos que correspondan a la descripción NE01, NE02 o NE03 son RPs aquellos que contengan asbesto inmerso en el seno de otros materiales de tal forma que no sean fácilmente liberados no son RPs en los artículos 36 y 37 de reglamento de RP.

En caso de tener un residuo con asbesto y ser RP, para efectos del RETC, se debe reportar la masa total de dicho residuo en la sección 4.1 y en la 5.2 la masa de asbesto contenida, el contenido de asbesto en un producto puede ser consultado con el fabricante.

Servicios generales. Esta parte incluye servicios administrativos, oficinas, sanitarios, baños, limpieza general (barrer, trapear, sacar la basura etc.), aire acondicionado, jardinería, etc.

Cada establecimiento puede elegir como subdividir y reportar los servicios auxiliares que posee, sin perder de vista que la afectación ambiental de estos es el principal criterio para su reporte dentro de la COA.

Sistemas contra incendios Instalados para combatir cualquier conato de incendio, siempre se mantienen en condiciones de operación, indispensables en cualquier instalación de producción.

Las bombas generalmente son movidas por motores de combustión interna para

mantenerlas disponibles siempre, éstos generan gases de combustión. El uso de insumos contra incendio en algunos casos es necesario.

INFORMACIÓN TÉCNICA GENERAL

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se solicita toda aquella información relacionada con el proceso: insumos, productos y subproductos, así como el consumo energético del establecimiento o industria. Incluye el diagrama de funcionamiento, información esencial para la vinculación, comprensión y validación de datos en las diferentes secciones de la Cédula de Operación Anual.

En el recuadro siguiente se presenta la recopilación de la información que se requiere, las fuentes de ella, los errores más comunes y los ejemplos y formatos de bitácora sugeridos para arreglar el problema y para la recopilación de datos.

Recuadro C. Información para reportar la Sección I de la COA

<table>
<tr><th>Errores más comunes
(⚠ aclaraciones pertinentes)</th><th>Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo</th></tr>
<tr><td colspan="2">Apartado 1.1. Operación y funcionamiento</td></tr>
<tr><td colspan="2">Información que se solicita: Información relacionada con el proceso industrial</td></tr>
<tr><td colspan="2">• Documentos de soporte y referencias: diagramas de flujo de proceso (DFPs), diagramas de tuberías e instrumentación (DTIs), formato de solicitud del trámite de la Licencia Ambiental Única (LAU), licencia de funcionamiento, Lista de equipos</td></tr>
<tr><td>• No se indican todos los equipos y actividades donde hay emisiones y transferencias
• No existe un flujo en el diagrama (omisión de flechas)
• No hay relación entre los puntos de generación y puntos de emisión
• Omisión de simbología de entradas y salidas en las etapas de proceso
• No hay congruencia entre el los puntos de generación y de emisión (en el diagrama) y la información de la Sección II
• Omisión del reporte de los equipos especificados en la en la Licencia como equipos, maquinaria o actividad
⚠ El apartado 1.1 está vinculado con las secciones I y II por lo que si el diagrama de operación y funcionamiento está mal, no se podrán reportar correctamente las tablas de las secciones referidas.</td><td>Algoritmo 1.1. Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento
Figura 6. Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1
Ejemplo 1.1. Diagramas de operación y funcionamiento
Figura 7. Ejemplo de un diagrama de operación y funcionamiento del proceso de elaboración de autopartes con asbesto
Figura 8. Ejemplo de la tabla resumen generada por el programa de reporte de la COA del proceso de elaboración de autopartes con asbesto
Figura 9. Imagen de la hoja de cálculo usada como apoyo para elaborar el diagrama de funcionamiento (apartado 1.1)</td></tr>
<tr><td colspan="2">Tabla 1.2 Insumos</td></tr>
<tr><td colspan="2">Información que se solicita: No. CAS, nombre comercial y químico, estado físico, forma de almacenamiento y datos de consumos anuales de insumos.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Documentos de soporte y referencias: información de compras, almacenes e inventarios, hojas de datos de seguridad de los materiales (MSDS por sus siglas en inglés).</td></tr>
<tr><td>• No se reportan los insumos. ⚠ Se deben reportar todas las materias primas e insumos utilizados en el proceso</td><td>Recuadro 1. Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos</td></tr>
</table>

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
productivo y en los servicios auxiliares, incluyendo aquellas que son RETC • Se reportan combustibles usados para generar energía como insumos, ⚠ Éstos se reportan en la tabla 1.4 • ⚠ El consumo de agua sólo se reporta en esta tabla cuando se trata de una materia prima y forma parte del producto final. Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	
Tabla 1.3. Productos y subproductos	
Información que se solicita: nombre del producto o subproducto, estado físico, forma de almacenamiento capacidad de producción instalada y producción anual	
Documentos de soporte y referencias: Certificados de calidad de productos y subproductos, registros de producción y ventas	
• Omisión del reporte de productos y subproductos, o bien los reportan incompletos • La producción anual reportada es mayor que la capacidad instalada. ⚠ Cuando la producción anual sea mayor a la autorizada en la Licencia otorgada por la SEMARNAT se deberá tramitar la actualización de dicho documento. ¡La producción anual no debe rebasar la capacidad autorizada en la Licencia! • Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	**Recuadro 2.** Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos
Tabla 1.4.1. Consumo anual de combustibles para el uso energético	
Información que se solicita: área de consumo, tipo de combustible, contenido de azufre del combustible y consumo anual.	
Documentos de soporte y referencias: recibos de compra de combustibles, facturas, certificados de calidad de los combustibles y hojas de datos de seguridad	
• Omisión del reporte del combustible utilizado • Omisión del reporte de % o contenido de azufre del combustible, ⚠ mismo que es obligatorio para los combustibles sólidos y líquidos. • ⚠ Considerar en el reporte de los combustibles, desagregar (ponerlos por separado) los consumos que se tienen en proceso, servicios auxiliares y autogeneración de energía eléctrica	**Algoritmo 1.4.1-1.** Consumos de combustible a partir de la medición directa **Recuadro 3.** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa **Recuadro 4.** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa **Algoritmo 1.4.1-2.** Consumos de combustible a partir de compras y facturación **Ejemplo 1.4.1-2.** Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación **Figura 10.** Imagen de una hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar **Algoritmo 1.4.1-3.** Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	Ejemplo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico **Figura 11.** Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1
Tabla 1.4.2. Consumo anual de energía	
Información que se solicita: consumos de energía (suministro externo)	
Documentos de soporte y referencias: recibos de consumo de energía eléctrica	
Omisión del reporte de consumo de energía eléctrica	**Recuadro 5.** Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Metodologías de estimación y algoritmos de cálculo

En esta parte del documento se plantean (a manera de sugerencia) varias formas de procesar la información para llenar adecuadamente la sección I a V de la COA, con el fin de facilitar el reporte adecuado de la COA y así contar con información confiable.

Las compañías, datos y cantidades presentes en los ejemplos de este documento, fueron determinadas de forma arbitraria basándose en la información encontrada en la literatura al respecto, buscando solamente crear un escenario adecuado para explicar claramente alguna metodología, algoritmo y/o aspecto útil para la recopilación de información, estimación de emisiones y/o forma de hacer el reporte (donde reportar cada cosa en el programa de la COA). Cada sitio debe asegurarse de utilizar la información más adecuada ya éste es el responsable de las estimaciones que haga y lo que reporta. Si llegara a haber algún parecido de una empresa o instalación (ficticia) usada en un ejemplo con alguna real, es solamente por el uso de literatura sobre procesos y efectos ambientales que existe sobre las actividades realizadas en el sector industrial y no pretende acusar o dañar a ninguna empresa, planta o sitio de trabajo. Esta guía solo pretende ayudar a elaborar un buen reporte de la COA y a corregir los errores detectados en la misma para así, tener información confiable que permita tomar las mejores decisiones en beneficio de todos.

Para hacer más clara la interpretación de esta parte de la guía, en la redacción, se considera que la palabra “tabla” se refiere a una parte del formato de reporte de la COA (como la “tabla 2.3”, la “tabla 5.2” etc.) donde se debe de cargar cierta información a menos que se especifique otra cosa (por ejemplo, la “tabla 2.6 del protocolo de fugas de las USEPA” es una parte del documento o referencia anterior y no del formato de reporte de la COA), mientras que la palabra “recuadro” se refiere a una parte de este documento (esta guía) donde hay información, resultados, etc. La palabra “apartado” se usa como sinónimo de “tabla” (para no repetirla tantas veces) o para referirse a una parte del formato de reporte de la COA (por ejemplo, el apartado 1.1 contiene el diagrama de operación y funcionamiento y no es propiamente una

tabla de información).

Los ejemplos presentados en esta guía se hicieron pensando en la estimación y/o forma (adecuada) de reportar la información que se necesita para un cierto apartado o tabla de la COA, sin embargo, algunos de ellos aplican para varios apartados o tablas de la COA.

Estas guías están sujetas a modificación por actualización y mejora, por lo cual se podrá completar con otras fuentes de información que el sector industrial pueda proporcionar, sugerir o proponer mediante la revisión y diálogo con la autoridad.

Apartado 1.1. Operación y funcionamiento

Para hacer adecuadamente el diagrama de operación y funcionamiento, se sugiere el siguiente algoritmo que incluye una serie de instrucciones para elaborar el diagrama de operación y funcionamiento; lo anterior con el fin de brindar los conocimientos necesarios, respecto a la actividad productiva de la empresa y facilitar el reporte de la COA.

Algoritmo 1.1. Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento

1. Se consiguen y consultan los documentos con la información, como pueden ser: DFPs, DTIs, la Solicitud de la Licencia, Licencia otorgada por la SEMARNAT en materia de atmósfera y Lista de maquinaria y equipos.

2. A partir del DFP se identifican los procesos (o subprocesos), considerando que es importante reportar aquellos que usen sustancias RETC, que generen emisiones al aire, agua, suelo, residuos sólidos y/o residuos peligrosos, dada la estructura del software de la COA se sugiere, al menos, identificar 2 tipos de diagramas, de proceso productivo y el de los servicios auxiliares.

3. Para cada subproceso, identificar las etapas o bloques que lo conforman, así como las transferencias de materia (corrientes de proceso) y ocasionalmente de energía (al menos para el reporte de energía), mismas que se representan con flechas, (muy importantes para indicar los flujos y corrientes).

   También para los productos y subproductos, es conveniente que se indiquen las etapas donde se obtienen finalmente y quedan almacenados (no los que se forman y se consumen dentro del mismo proceso), ya que será necesario para llenar la tabla 1.3 aunque en ésta no se hace la vinculación al diagrama de operación y funcionamiento, en algunos casos, es posible encontrar esta información en los documentos de descripción de proceso.

4. Cuando haya una corriente de proceso o de residuos o alguna otra, que pase de un subproceso (diagrama) a otro, se recomienda representar la secuencia mediante conectores, se sugiere que en el diagrama de origen se coloque el número de identificación del diagrama de destino y viceversa.

Usualmente se usa una flecha para seguir la ruta de la materia prima "principal" transformándose en el producto, si llega a ser necesario, se pueden usar flechas de diferente color y grosor para identificar la naturaleza de las corrientes.

5. De cada etapa identificar claramente las entradas como son insumos, agua, combustibles y las salidas como son emisiones de contaminantes (aire, agua, suelo), generación de residuos sólidos, residuos peligrosos, transferencias (de agua, residuos sólidos y residuos peligrosos) a reciclaje, reutilización, coprocesamiento, tratamiento, incineración, alcantarillado y/o disposición final u otros.

   Para identificar las entradas y salidas en cada etapa de proceso, se deberá de utilizar la simbología especificada en la siguiente figura, que pertenece al formato oficial de la COA.



Figura 11. Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1

   En este paso se debe identificar únicamente si existen entradas o salidas en la etapa analizada.

6. Se copia o construye el diagrama, detallando la información en él, utilizando la simbología indicada, puesto que el reportar este apartado tiene mucho que ver con buscar, recopilar, ordenar información y capturarla.

Ejemplo 1.1. Diagramas de operación y funcionamiento

Para ejemplificar como es que estos diagramas se construyen, se tomó de base un proceso de fabricación de piezas de con asbesto y su impacto ambiental como el descrito en este documento previamente. Con él se hizo un diagrama usando el programa de reporte de la COA (versión 6.2.72) y a continuación se explican los aspectos que se tomaron en cuenta para elaborarlo. El diagrama construido es el siguiente.

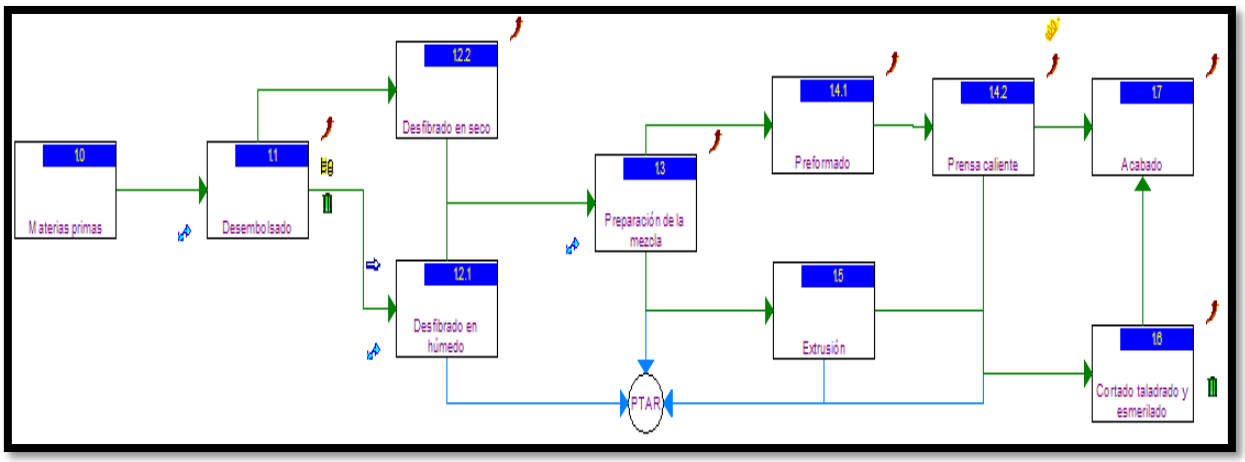


Figura 12. Ejemplo de un diagrama de operación y funcionamiento de un proceso de elaboración de autopartes con asbesto

Para empezar, el diagrama debe de provenir de los documentos propios de la empresa en donde está la instalación, como DFPs, DTIs, etc. Como ya se comentó, para este ejemplo se usó un diagrama expuesto en la descripción de los procesos del sector de esta guía.

Los colores de las flechas ayudan a identificar la naturaleza de las corrientes, las de color verde indican la secuencia principal del proceso de manufactura, las azules indican las corrientes de desechos líquidos que van a la planta de tratamiento de aguas del sitio.

Los símbolos de emisiones indican emisiones que se originan durante la operación (no durante el mantenimiento), entre ellas se cuentan las emisiones de partículas típicas de estas operaciones.

La numeración se hizo al azar, partiendo de la secuencia que se siguió para construir el diagrama. Si hay varios diagramas de diferentes procesos conviene que se sigua un orden adecuado para expresarlos a todos.

Los conectores se identifican con una letra, tanto para el de entrada como para el de salida de las corrientes. Esto ayuda a seguir el diagrama con más claridad. Si hay conectores entre diferentes diagramas hay que identificar de qué y a qué diagrama vienen y van respectivamente.

Para terminar, la distribución del diagrama se pensó para que pudiera aprovechar el espacio gráfico para ser lo más claro posible. La siguiente figura muestra un fragmento de la tabla resumen, generada por el software de reporte de la COA.

Tabla resumen

No. del Diagrama	Nombre del equipo, maquinaria, actividad y operación unitaria	Entrada			Salida					Transferencia	
		Entrada de insumo	Consumo de combustible	Uso de agua	Emisión al aire	Descarga de agua residual	Generación de residuos peligrosos	Generación de residuos sólidos	Perdida de energía	Total	F
	1 -- Fabricación de autopartes de asbesto										
1.0	Materias primas										
1.1	Desembolsado			X	X		X	X			
1.2.1	Desfibrado en húmedo	X		X							
1.2.2	Desfibrado en seco				X						
1.3	Preparación de la mezcla			X	X						
1.4.1	Preformado				X						
1.4.2	Prensa caliente				X				X		
1.5	Extrusión										
1.6	Cortado taladrado y esmerilado				X			X			
1.7	Acabado				X						

Figura 13. Ejemplo de la tabla resumen generada por el programa de reporte de la COA del proceso de elaboración de autopartes con asbesto

Si el proceso es muy complicado y/o la recopilación de la información no es un procedimiento inmediato, se recomienda utilizar una hoja de cálculo con un formato parecido a esta tabla resumen, para ir almacenando y detallando la información necesaria, si el caso lo amerita, en esta misma hoja se pueden guardar las referencias de los documentos (y personas) de donde se obtuvo la información, la siguiente figura muestra una imagen de una hoja de cálculo usada como apoyo en el ejemplo de esta guía.

			Entradas			Salidas						Transferencias		
Etapa	Dia	Bloq												
Materias primas	1	0												
Desembolsado	1	1			X	X			X	X				
Desfibrado en húmedo	1	2.1	X		X									
Desfibrado en seco	1	2.2				X								
Preparación de la mezcla	1	3	X			X								

Figura 14. Imagen de la hoja de cálculo usada como apoyo para elaborar el diagrama de funcionamiento (apartado 1.1)

Tabla 1.2. Insumos

Para el reporte de insumos, se deberá de recopilar la información de éstos en la instalación partiendo de hojas de datos de seguridad y facturas de compras, así como información de otras fuentes y documentos, que le permitan conocer la composición y número CAS de las sustancias usadas.

Se sugiere vincular los insumos que se registren en la tabla 1.2 con los puntos manifestados en el diagrama de operación y funcionamiento, para facilitar el reporte en el software de la COA.

Es importante realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los consumos para cada insumo, antes de realizar la suma total para obtener el consumo anual.

Se sugiere utilizar una hoja de cálculo, un documento de texto o cualquier otro medio para registrar la información que se vaya obteniendo de los insumos, a continuación se adjunta una propuesta de formato de bitácora como ayuda para recopilar la información requerida en la tabla 1.2 de la COA.

Recuadro 1. Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos

Factura	Nombre comercial	Nombre químico	# CAS	Lugar de consumo	Punto de consumo	Estado físico	Forma de almacenamiento	Consumo anual	Unidad

Tabla 1.3. Productos y subproductos

Para el reporte de productos y subproductos, se debe recopilar la información sobre la producción anual, nombre de los productos y subproductos, así como las cantidades correspondientes, esta información podrá obtenerla de las facturas de venta y niveles de producción.

Obtener los niveles de producción durante el periodo anual a reportar (diarios, mensuales, etc.), realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los niveles obtenidos y realizar la sumatoria de los mismos para obtener la producción anual para cada producto o subproducto. El recuadro que a continuación se muestra, sugiere un formato de bitácora para recopilar la información de manera continua durante el periodo anual de actividades.

Recuadro 2. Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos

Producto/subproducto	**Factura**	**Mes**	**Masa y/o volumen**
Producto C			
Total producto C			
Subproducto D			
Total Subproducto D			

Es importante mencionar que se deberá tener disponible la Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única que otorga la SEMARNAT, en materia de atmósfera, con la finalidad de verificar si se cumple con la capacidad autorizada en la misma, de lo contrario se tendrán que realizar las gestiones correspondientes para tramitar la actualización de la Licencia, por incremento en la capacidad de producción autorizada.

Nota 1: La información que se captura en la tabla 1.3 de la COA a través del software de reporte, no está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).

Nota 2: Para el caso de los productos y subproductos auto consumidos, en la tabla 1.3 de la COA se debe de reportar la producción neta (hacer la aclaración correspondiente del autoconsumo en “observaciones”).

Tabla 1.4.1. Consumo de combustibles para uso energético

En esta tabla se alimenta la información sobre el consumo de combustibles, especificando la cantidad y tipo utilizados en la producción de energía en el proceso productivo, servicios auxiliares y en la auto generación de energía eléctrica, es importante verificar las conversiones de unidades, que las cantidades totales de combustible usado sean congruentes con los reportados (por equipo) en la tabla 2.1.1 y que las emisiones a la atmósfera producidas por usar dichos combustibles se calculen tomando como base los consumos reportados en las secciones 1.4.1 y 2.1.1.

Según aplique, se tienen diferentes formas de estimar el consumo de combustibles en la instalación:

1. Registro puntual de consumo de combustible.
2. Compras de combustible.
3. Estimación indirecta por la energía consumida teórica y poder calorífico.

Algoritmo 1.4.1-1. Consumos de combustible a partir de la medición directa

Cuando los equipos que consumen combustibles, cuenten con una forma de medir y registrar adecuadamente qué y cuanto combustible utilizan, se suman los consumos de los diferentes tipos de combustible, la información probablemente se encuentre en bitácoras de operación, registros de control. El contenido de azufre (%) presente se puede obtener de certificados de calidad, de las facturas de cada uno de los combustibles, de los análisis de laboratorio y/o de los balances de materia de los procesos que los elaboran.

Si las especificaciones de la cantidad de azufre de un tipo de combustible son diferentes, entonces se debe reportar como otro tipo (por ejemplo habría 2 tipos de diesel, cada uno con diferentes porcentajes de azufre). Vea la “Metodología 2.1.1 para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles

diferentes", ubicado en las metodologías y algoritmos de la tabla 2.1.1.

Se sugiere utilizar bitácora como mostrada en el siguiente recuadro, de ser posible, en una hoja de cálculo para hacer éstos automáticamente y para llevar un registro de la información con la que se obtendrá el consumo de combustible anual, útil para reportar la tabla 2.1.1.

Recuadro 3. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa

ID del Equipo de combustión	Combustible	Fuente de información (lectura de medidor, bitácora)	Consumos mensuales												Unidades	Consumo Anual (Σ consumos mensuales)
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Total																

Para reportar lo pedido en tabla 1.4.1 se hace la sumatoria por tipo de combustible. ⚠ ¡Cuidado con las unidades!, se sugiere que se realicen previamente las conversiones necesarias para homologar a la misma, todos los consumos para cada combustible. El siguiente recuadro muestra una bitácora sugerida para tal fin.

Recuadro 4. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
GN		m3
LP		m3
Diesel		L
Combustóleo		L
Etc.		L

Este algoritmo también sirve para generar la información requerida para la tabla 2.1.1, en ella se cargan los consumos particulares anuales (sumatoria de los consumos mensuales) de cada equipo.

Algoritmo 1.4.1-2. Consumos de combustible a partir de compras y facturación

En una planta o sitio, si los registros de compra y operación de la planta, permiten saber cuánto combustible se "compró" y fue consumido en un período de tiempo fácilmente identificable, solamente es necesario sumar las cantidades por tipo de combustible.

Haciendo un balance de materia simple, apoyándose en los registros correspondientes y en la medida de inventario al inicio y fin de año de reporte podrá obtener los consumos anuales.

Esta metodología podrá aplicarse también para la tabla 2.1.1, si se pueden vincular claramente los volúmenes de combustible comprado o adquirido, a los equipos que la consumen.

Ejemplo 1.4.1-2. Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación

Supóngase que una empresa del sector utiliza gas natural ha recopilado la siguiente información a partir de sus inventarios de combustible al inicio y final de año.

Registro	Tipo de combustible	Cantidad (m3, kg, ton)	Unidades
Inicio de año	GN	38,234.00	m3
23-Feb	GN	812,334.00	m3
05-May	GN	924,534.00	m3
06-Jun	GN	910,533.00	m3
18-Sep	GN	823,894.00	m3
10-Oct	GN	873,336.00	m3
20-Dic	GN	1,256,034.00	m3
Fin de año	GN	689,967.00	m3
Balance	GN	6,252,398.00	m3

Figura 15. Imagen de la hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar

Al final, haciendo un balance se obtiene el consumo de gas natural; esto es a partir de la cantidad de combustible al final del año de reporte, menos la cantidad al inicio de éste, más la suma de los registros de autoconsumos (si es que existen para el tipo de combustible utilizado), indicadas aquí por la fecha para efectos del ejemplo.

En este escenario no se puede llenar la tabla 2.1.1, donde se ejemplifican varias metodologías que pueden servir para tal fin.

Algoritmo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Cuándo no se cuenta con la cantidad total de combustible utilizado por cada equipo o etapa del proceso en el periodo de reporte, ni con la cantidad total de cada tipo de combustible usado, se puede estimar con el cálculo correspondiente de la energía consumida y el poder calorífico de cada combustible. Para lograrlo se necesita tener claro qué combustibles se utilizaron en cada equipo, la capacidad de operación de cada uno de ellos (capacidad de generar energía por unidad de tiempo), el poder

calorífico de cada tipo de combustible (energía térmica que es capaz de liberar por unidad de masa o volumen) y el tiempo de operación correspondiente. Dada la relación entre la información requerida en las tablas 1.4.1 y 2.1.1, el siguiente algoritmo y ejemplo sirve para ambas.

1. Para el caso de realizar el cálculo para la tabla 1.4.1 y 2.1.1 es necesario conseguir o tener a la mano la información que se solicita de cada equipo, si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora en una hoja de cálculo que contenga los mismos campos que se muestran en la tabla 2.1.1 del software de la COA como son: clave del equipo, punto de generación, tiempo de operación (h/año), tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, unidades de las capacidades, tipo de quemador y tipo de combustible.

2. Se multiplica capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía generada por cada equipo.

   Si un equipo utiliza 2 o más tipos de combustible, se debe de tener claro con qué capacidad de operación trabaja con cada combustible y el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente.

   Por ejemplo, el tiempo que opera con el combustible A puede ser diferente al que use con el combustible B, la capacidad de diseño y de operación con uno u otro puede ser también diferente.

   Si el equipo utiliza dos o más combustibles al mismo tiempo, hay que tener claro la capacidad de operación teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación de cada tipo de quemador, para considerarlo al momento realizar los cálculos para la estimación de consumos de combustibles teóricos, además se reportará tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

3. Se divide la energía generada (por tipo de combustible) entre el poder calorífico de cada combustible utilizado en el equipo, obtenido de algún certificado u otra fuente fiable; para obtener el consumo de éste en unidades de volumen o masa por año. Hasta aquí es suficiente para lo que se pide en la tabla 2.1.1 en lo que corresponde a consumos por equipo.
   Sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

4. Se suman los consumos de combustible de cada equipo, agrupándolos por tipo de combustible (se suman todos los equipos que consuman el mismo tipo de gas natural, carbón etc.), el resultado es lo que se carga en la tabla 1.4.1.

5. Repetir este algoritmo por cada tipo de combustible utilizado en el establecimiento

Ejemplo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Supóngase que una cierta empresa del sector utiliza equipos de combustión en su proceso. En la siguiente figura se muestra un fragmento de una hoja de cálculo utilizada para almacenar la información y hacer los cálculos a reportar.

Clave de equipo	Punto de generación	Tiempo de operación (h/año)	Tipo de emisión	Capacidad de diseño del equipo (W)	Capacidad de operación (W)	Tipo de quemador	Tipo de combustible	Energia (GJ) teórica cosumida	PCB GJ/unidad	Consumo teórico de combustible
029 (Calentador)	2.32	8,000	C	1,162,639	1,058,001	330 Cañon	Gas Natural (m3)	30,470.44	0.03664766	831,443.08
029 (Calentador)	2.44	7,550	C	2,906,597	2,761,267	330 Cañon	Gas Natural (m3)	75,051.25	0.03664766	2,047,913.98
029 (Calentador)	2.14	8,200	C	2,092,750	2,071,823	332 C. Abierto	Diesel (m3)	61,160.20	34.10725254	1,793.17
028 (Caldera)	5.12	8,132	C	871,979	837,100	332 C. Abierto	Gas LP (m3)	24,506.27	3.73400000	6,563.01
028 (Caldera)	6.11	7,300	C	209,275	194,626	332 C. Abierto	Gas Natural (m3)	5,114.76	0.03664766	139,565.94

Figura 16. Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1, ésta se editó para hacer visibles los números

El cálculo de energía utilizada se hizo considerando las conversiones propias de unidades, para este caso, un watt es un Joule por segundo, una hora son 3600 segundos, un giga Joule (GJ) son mil millones de joules ($1x10^9$), de forma general la conversión se hizo así:

$$\text{Watt} = \frac{\text{J}}{\text{s}}, (\text{Potencia en } \frac{\text{J}}{\text{s}} * \frac{3600\text{s}}{\text{hora}} * \frac{\text{Horas de Op}}{\text{año}}) / 1\text{x}10^9 = \text{energía en GJ/año}$$

La información de los combustibles fue tomada del (IPCC, 2003) y la hoja de cálculo usada marca las unidades en las que está el cálculo realizado de forma automática por la misma.

Si llegara a haber combustibles propios en esta industria (como es común en la industria del petróleo, metalúrgica y química), se puede usar la información que se tenga sobre ellos en particular (poder calorífico y factores de emisión de contaminantes) si es que son mejores que los encontrados en la literatura, incluso se alienta a que se publiquen de ser viable. Previo aviso a la autoridad para que ésta determine si procede algún trámite en la materia.

Para obtener la masa (o volumen) del combustible usado, se divide la energía obtenida entre el poder calorífico por unidad indicada en la selección del combustible (m^3, ft^3, kg, ton etc.):

$$\frac{\frac{GJ}{año}}{\frac{GJ}{unidad}} = \frac{unidad}{año}$$

La información a reportar en la tabla 1.4.1 se infiere directamente de la figura anterior (de la hoja de cálculo), se consumieron 3,018,923m^3 de gas natural en dos calentadores y una caldera mas 1,793.17m^3 de diesel y 6,563.01m^3 de gas LP. Adicionalmente se ingresa él % de azufre de cada combustible, el dato se copia de la fuente (certificados de calidad por ejemplo).

Para el caso de instalaciones de la industria del asbesto los calentadores y calderas son equipos que con frecuencia se a utilizan y además se deben reportar en esta sección.

La información de esta tabla debe de ser congruente con la ingresada en la 2.1.1 y como se puede ver, este ejemplo aplica también para dicha tabla, la diferencia fundamental es que en la 1.4.1 se reporta el total de cada tipo de combustible y en la 2.1.1 se detalla por equipos y se vincula al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).

Tabla 1.4.2. Consumo anual de energía eléctrica

Para esta tabla es necesario revisar los documentos que contengan la información, (recibos de energía eléctrica), si es necesario, hacer sumas (cuidar las unidades) y hacer la captura.

Para el caso de las empresas que generen energía eléctrica a partir de otras fuentes que no sean combustibles fósiles, como por ejemplo a partir de desechos o sistemas de recuperación de energía, entonces se debe especificar en el apartado de "observaciones".

La recopilación de información se puede hacer mediante una hoja de cálculo a manera de bitácora de registro de consumos de energía eléctrica, para obtener el dato de consumo anual que debe reportar en la COA.

Recuadro 5. Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Mes	Factura	Consumo*
Enero		
Febrero		
Marzo		
Abril		
Mayo		
Junio		
Julio		
Agosto		
Septiembre		
Octubre		
Noviembre		
Diciembre		
Total		

* Kiliwatt/hora, Watt/hora, Megawatt/hora

REGISTRO DE EMISIONES DE CONTAMINANTES A LA ATMÓSFERA

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

Para la elaboración de esta sección es conveniente haber calculado y obtenido con anterioridad los datos siguientes:

- Consumo de combustible en los equipos de combustión,
- Número de chimeneas y ductos de salida que tiene la empresa y establecer sus características (diámetro y altura, entre otros),
- Identificar la normatividad aplicable a los equipos y actividades del establecimiento generadores de emisiones a la atmósfera,
- Identificar los contaminantes atmosféricos emitidos y los normados, según los equipos y actividades,
- Identificar los equipos de control de emisiones, instalados en la planta.

El siguiente recuadro presenta un resumen de la información requerida, sus fuentes, los errores más comunes y los medios disponibles para eliminarlos:

Recuadro D. Información para reportar la Sección II de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Tabla 2.1.1. Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes	
Información que se solicita: clave del equipo o maquinaria, punto de generación, tiempo de operación, tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, equipo de combustión y/o actividad que genera emisiones a la atmósfera, tipo de quemador y consumos de combustibles por equipo	
Documentos de soporte y referencias: DFPs, DTIs, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan emisiones a la atmósfera, manual de diseño del equipo u hojas técnicas de los equipos, documentos con información de características de los equipos.	
• Incongruencia en el tipo de combustibles reportados • Incongruencia entre el consumo anual de combustible vs los consumos parciales por equipo, ⚠ La información de las tablas 1.4.1 y 2.1.1 debe ser congruente o aclararse porque no en el apartado de "observaciones". • Se reporta el consumo anual de uno o más combustibles sin definir en qué equipos se consumen • Se reporta un consumo global de combustible pero esta cantidad es reportada como consumo de cada equipo. • No se reporta ningún combustible en la tabla 1.4.1 sin embargo sí en la 2.1.1. • Incongruencias sobre los datos de capacidad, horas de operación y tipo de	**Algoritmo 2.1.1.** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Recuadro 6.** Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica **Metodología 2.1.1.** para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes **Figura 12.** Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible **Ejemplo 2.1-1.** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Figura 14.** Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
combustible usado, ⚠ La estimación del consumo energético para cada uno de los equipos, deberá considerar la capacidad de operación del equipo y el tiempo de operación. • Se reporta la capacidad del lo(s) equipo(s) de combustión y horas de operación pero omiten el consumo de combustible • En el diagrama de flujo se indica que hay consumo de combustible pero no se ve reflejado en esta.	
Tabla 2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas en la tabla 2.1.1	
Información que se solicita: ducto o chimenea, punto de emisión, punto(s) de generación relacionados, alturas, diámetro interior o diámetro equivalente, velocidad de flujo de gases, presión de gases, fracción seca, gasto volumétrico, temperatura de gases de salida	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera	
• Omisión o valor "cero" de alguno de los parámetros como: diámetro, velocidad, gasto volumétrico o temperatura • El Gasto volumétrico no es congruente debido a consideraciones erróneas en las magnitudes de velocidad, diámetro y conversiones • Elección incorrecta u omisión de los puntos de generación relacionados con los puntos de emisión • Considerar erróneamente las unidades fijas establecidas en la COA	**Figura 14.** Características de la chimenea. **Recuadro 8.** Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA **Figura 15.** Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas
Tabla 2.2. Contaminantes atmosféricos normados	
Información que se solicita: punto de emisión, equipo o actividad sujeto a norma aplicable, parámetros normados, valor máximo permisible, monitoreos, sistema o equipo de control	
Documentos de soporte y referencias: NOM-043-SEMARNAT-1993 Emisiones a la atmósfera de partículas de fuentes fijas. NOM-085-SEMARNAT-2011 Contaminación atmosférica, niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición, Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única, manual de diseño u hojas técnicas de los equipos de control, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos de control	
• Asignación incorrecta de unidades de acuerdo a lo establecido en la NOM • Omisión de los monitoreos realizados, reportando solo los promedios • Cálculo erróneo de los promedios de los datos de monitoreo • Error en el reporte de monitoreo de años anteriores • Los equipos de control se consideran sujetos a norma (no es correcto!) • Omisión del reporte de parámetros normados • No se reportan todos los equipos sujetos a evaluación • Omisión de los equipos que no fueron monitoreados por realizar monitoreos	**Algoritmo 2.2.** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. **Ejemplo 2.2-1.** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados **Algoritmo 2.2-1.** Cálculo del promedio de mediciones directas **Recuadro 12.** Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos. **Ejemplo 2.2-3.** Cálculo del promedio de mediciones directas **Figura 16.** Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera **Figura 17.** Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
representativos de algunos equipos • Omisión de parámetros específicos condicionados a través de la LAU • Inconsistencia entre el contaminante y el equipo de control reportado. • No se cumple la frecuencia de monitoreo establecida en la norma aplicable	promedios de emisiones a la atmósfera.
Tabla 2.3. Emisiones anuales	
Información que se solicita: contaminante, punto de emisión, emisión anual y método de estimación	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera, datos históricos, condiciones de operación e información de corrientes de proceso, compilado de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010a), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes, Australia (NPI, 2010), factores de emisión del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, 2003), (IPCC, 2006) para los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo de Gases de Efecto Invernadero del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD) (GHGI, 2010). Documentos de referencias de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF”.	
• La magnitud de la emisión reportada no corresponde con el consumo de combustible, ya sea determinada por el uso de factores u otros métodos utilizados por el establecimiento • No se reportan los contaminantes que son inherentes al tipo de combustible y/o a la normatividad aplicable • Selección errónea de unidades • Selección incorrecta de los puntos de emisión • Selección incorrecta del factor de emisión utilizado para la estimación de emisiones anuales • Las emisiones de los contaminantes normados no se determinan a partir de los datos de concentración obtenidos por medición directa. • Se omiten las emisiones generadas por los equipos presentes en el esquema de monitoreos representativos.	**Metodología 2.3.** general para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Algoritmo 2.3-1.** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Ejemplo 2.3-1.** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Algoritmo 2.3-2.** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión **Ejemplo 2.3-2.** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas) **Ejemplo 2.3-3a.** Uso de factores de emisión para el cálculo de emisiones de COVs de una operación de recuperación de solventes **Algoritmo 2.3.3.** Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos **Ejemplo 2.3-4a y 2.3-4b.** Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos **Algoritmo 2.3-4.** Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales **Ejemplo 2.3-3b.** Uso de un balance de materiales de la operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar **Ejemplo 2.3-5.** Estimación de emisiones de fibras de asbesto en la fabricación de autopartes que las incluyen a partir del balance de materiales **Ejemplo 2.3-6a.** Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-6b.** Estimación de emisiones por

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-3c.** Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados **Ejemplo 2.3-7.** Cálculo de emisiones de un solvente mediante la estimación del coeficiente de transferencia de materia

Metodologías y memorias de cálculo

Tabla 2.1.1. Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes

En esta tabla se reporta información muy relacionada con el apartado 1.4.1, por lo que la forma de obtenerla es parecida (y además debe de ser congruente con esta última); a continuación se presentan diversas metodologías que pueden ser de utilidad para diferentes casos.

Una vez que se tiene a la mano la información que se solicita de cada equipo como la clave del equipo o actividad, punto de generación (el cual debe estar relacionado con el diagrama de funcionamiento de la COA.), tiempo de operación (h/año), tipo de emisión (conducida, fugitiva, a cielo abierto), capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo (igual o menor a la de diseño), unidad (CC, MJ/hora etc.), tipo de quemador (frontal, atmosférico, tangencial etc.) y el tipo de combustible usado, se puede proceder al cálculo del consumo de combustible por equipo.

Nota: Si un equipo utiliza 2 combustibles, se puede reportar como “2” equipos, teniendo en cuenta el tiempo de operación y la potencia térmica (cuanto calor genera por unidad de tiempo a partir de qué combustible, ver metodología 2.1.1 más adelante).

Medición directa del consumo de combustible

Igual que la presentada para la tabla 1.4.1 si es posible medir directamente cuanto combustible gasto cada equipo, la información se ingresa la información en ésta.

Compras de combustibles

Igual que la que se vio para la tabla 1.4.1 siempre y cuando sea posible.

Estimación indirecta por energía consumida teórica

Ver las metodologías de estimación para la tabla 1.4.1

Algoritmo 2.1.1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo

En el supuesto de que se obtenga la información del total de combustibles utilizados en el año pero no se cuente con la información de la capacidad calorífica de éstos, entonces a partir del cálculo de la energía teórica consumida total y las correspondientes fracciones de ésta por equipo, se puede asignar un consumo a cada uno de éstos, el algoritmo es parecido al de la metodología anterior.

1. Obtener consumo total por tipo de combustible (gas natural, diesel, carbón etc.), este dato debe de ser igual con el reportado en la tabla 1.4.1.

   Si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora que contenga los mismos campos que la misma mostrada en el software de la COA como la mostrada a continuación.

Recuadro 6. Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica

							Equipo de combustión			
Clave del equipo maquinaria o actividad	**Punto de generación**	**Tiempo de operación (h/año)**	**Tipo de emisión**	**Capacidad de diseño**	**Capacidad de Operación**	**Unidad**	**Tipo quemador**	**Consumo Combustible**	**Tipo Combustible**	**Unidad**

2. Se multiplica la capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía teórica utilizada por cada equipo.

   Si un equipo utiliza dos o más tipos de combustibles, (opera con uno a la vez o varios al mismo tiempo) se debe de tener claro cuál es la capacidad operación, teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación para cada combustible, el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente (ver nota del paso 6 de este algoritmo más adelante).

3. Se suma la energía teórica de cada equipo, para obtener el total teórico de energía consumida.

4. La energía utilizada por equipo se divide entre el total teórico, obteniéndose una fracción (número entre cero y uno), que corresponde al consumo proporcional del tipo de combustible que se está analizando (gas natural, gas LP, carbón etc.).

5. Se multiplica cada fracción de consumo energético por el total del consumo de combustible en cuestión, mismo que debe estar reportado en la tabla 1.4.1, los resultados son los que se ingresan a la COA.

6. Este algoritmo se repite para cada tipo de combustible, como ya se mencionó, sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se realizará el cálculo correspondiente para cada combustible y se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente.

Metodología 2.1.1. Para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes

Para aquellos equipos que consumen más de 1 combustible se recomienda indicar este equipo desde el diagrama de funcionamiento a través de un bloque y por cada combustible utilizado generar un bloque adicional, tomando como referencia para su identificación el mismo número que se generó para indicar al equipo, seguido por un número adicional consecutivo iniciando por el número 1 para el primer combustible utilizado, el número 2 para el segundo combustible utilizado, y así sucesivamente; de tal manera que en esta tabla (la 2.1.1) quedarán indicadas las características de operación del equipo conforme a cada tipo de combustible utilizado, de acuerdo a la siguiente figura:

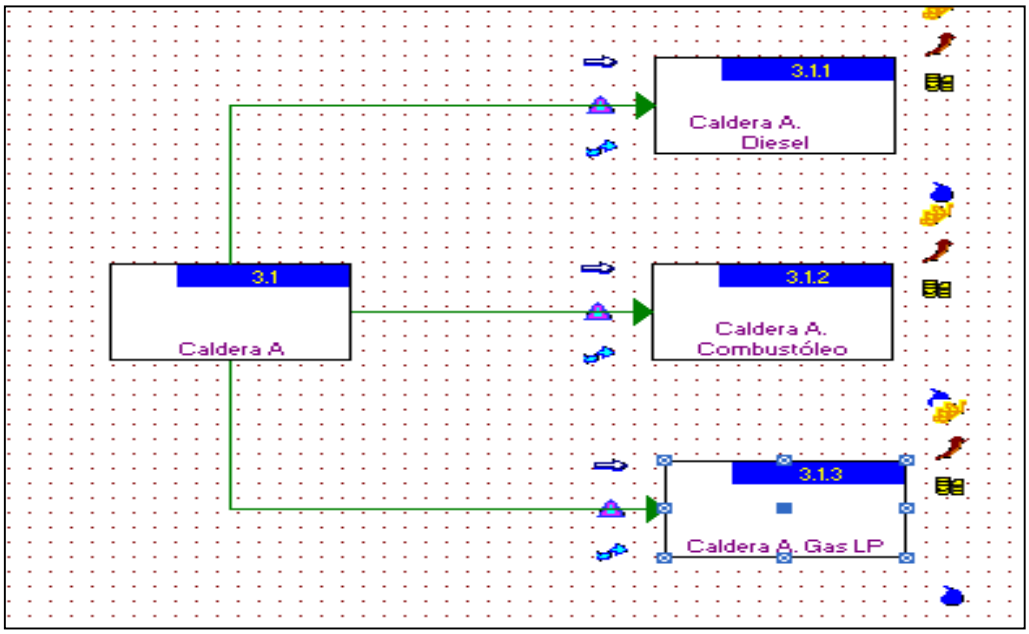


Figura 17. Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible

El bloque general es el 3.1, mientras que los bloques 3.1.1, 3.1.2 y 3.13 son los insertados para subsanar la pequeña deficiencia del software y permitir capturar la información de equipos con estas características.

Ejemplo 2.1-1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo

Supóngase que una cierta empresa del sector utiliza equipos de combustión en su proceso para este ejemplo. La siguiente figura muestra una hoja de cálculo que se usó como apoyo para llenar la tabla 2.1.1 de la COA haciendo la estimación con el algoritmo descrito, en ella está la información colectada junto con los cálculos realizados.

Clave del equipo maquinaria o actividad	Punto de generacior	Tiempo de op (h/año)	Tipo de emisión	Cap diseño	Cap Op	Unidad	Energia Con. MJ/año	Fraccion EC.	Tipo quemador	Consumo Comb	Tipo Combustible	Unidad
028	2.3	8,600	C	990	901	MJ/h	7,747,740	0.054	332 C. Abierto	211,411.61	GN	m3
028	2.4	8,600	C	3,200	3,040	MJ/h	26,144,000	0.181	332 C. Abierto	713,388.05	GN	m3
028	2.5	8,600	C	13,000	12,870	MJ/h	110,682,000	0.766	332 C. Abierto	3,020,165.87	GN	m3
028	2.3	8,000	C	1,050	1,008	MJ/h	8,064,000	0.294	330 Cañon	236.43	DI	m3
028	2.4	7,543	C	1,200	1,128	MJ/h	8,508,504	0.310	330 Cañon	249.46	DI	m3
028	2.5	7,765	C	1,500	1,395	MJ/h	10,832,175	0.395	330 Cañon	317.59	DI	m3
029	2.9	8,500	C	6,000	5,820	MJ/h	49,470,000	0.225	330 Cañon	13,248.53	LP	m3
029	2.11	7,550	C	7,000	6,370	MJ/h	48,093,500	0.218	330 Cañon	12,879.89	LP	m3
029	2.12	7,789	C	8,000	7,440	MJ/h	57,950,160	0.263	330 Cañon	15,519.59	LP	m3
029	2.13	7,344	C	9,000	8,820	MJ/h	64,774,080	0.294	330 Cañon	17,347.10	LP	m3

Figura 18. Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

La energía consumida es el producto de multiplicar el tiempo de operación (horas por año) por la capacidad de operación, es decir la capacidad real que tiene el equipo, misma que frecuentemente es menor a la de diseño:

$$\text{Capacidad de operación } \frac{\text{MJ}}{\text{h}} * \frac{\text{horas de op}}{\text{año}} = \text{Energía Consumida } \frac{\text{MJ}}{\text{año}}$$

Para calcular la fracción de energía consumida, se hizo la suma por tipo de combustible, a partir de la capacidad de operación o energía consumida real de cada equipo, obteniendo el total de energía consumida, para el caso del gas natural (GN) se sumó 7,747,740 MJ/año más 26,144,000MJ/h más 110,682,000MJ/año, dando un total de 144,573,740 MJ/año provenientes del consumo de este combustible, se hizo lo mismo para los otros de forma automática en la hoja de cálculo.

Luego se hizo la división de la energía consumida por año en cada equipo entre el total de energía consumida, para el mismo caso del gas natural se dividió 7,747,740, 26,144,000 y 110,682,000 entre 144,573,740 MJ/año, para obtener las fracciones 0.054, 0.181 y 0.766 (redondeado a 3 cifras decimales) respectivamente, se hizo lo mismo con los otros combustibles.

Ahora, con las fracciones calculadas y la información de los totales de consumo de combustibles (que deben ser los congruentes con los capturados en la tabla 1.4.1 de la COA), mostrados a continuación.

Recuadro 7. Resultados del cálculo del consumo de combustible estimando el consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión.

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
Gas natural	3,944,965.54	m^3
Diesel	803.49	m^3
Gas licuado de petróleo (LP)	58,995.11	m^3

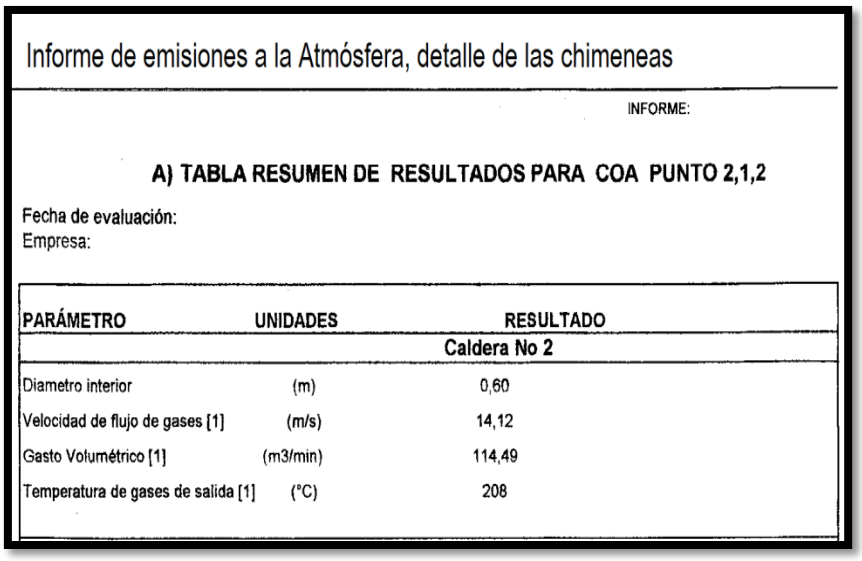
Nota: Las cantidades de cada combustible, son congruentes con los poderes caloríficos brutos obtenidos del (IPCC, 2003) para el gas natural se tiene un PCB de 0.037GJ/ton, para el diesel es de 34.107GJ/m^3 y el gas LP es de 3.734GJ/m^3.

Se calcula cuánto combustible de cada tipo se utilizó en cada equipo al multiplicar el total de cada tipo de combustible por la correspondiente fracción para el equipo en cuestión, nuevamente, para el caso del gas natural, hay 3 equipos que lo consumieron, el cálculo consiste en multiplicar 0.054, 0.181 y 0.766 por el total del consumido en la instalación (3,944,965.54m^3), dando 211,411.61, 713,388.05 y 3,020,165.97m^3 consumidos respectivamente, se sigue el mismo procedimiento con los otros combustibles y equipos.

Tabla 2.1.2 Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas

Esta tabla requiere de información sobre las chimeneas y ductos que conducen las emisiones generadas en el proceso productivo, en este caso, en las instalaciones de la industria del asbesto, la metodología a seguir es conseguir la información adecuada y capturarla.

Algunos de los documentos de donde se puede extraer la información son los estudios de muestreo de contaminantes, mismos que muchas veces traen información resumida explícitamente para llenar esta tabla de la COA, en la siguiente figura se muestra un ejemplo.



Informe de emisiones a la Atmósfera, detalle de las chimeneas

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS PARA COA PUNTO 2,1,2

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	UNIDADES	RESULTADO
		Caldera No 2
Diametro interior	(m)	0,60
Velocidad de flujo de gases [1]	(m/s)	14,12
Gasto Volumétrico [1]	(m3/min)	114,49
Temperatura de gases de salida [1]	(°C)	208

Figura 19. Características de la chimenea. Apartado de las características y condiciones de una chimenea, obtenidas de un estudio de emisiones a la atmósfera, solicitado por una empresa, en el cual se observa que se pidió al laboratorio, detallar información requerida por la tabla 2.1.2 de la COA

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en el siguiente recuadro.

Recuadro 8. Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA

Ducto o chimenea	Punto de emisión	Puntos de generación relacionados	Altura 1 (m)	Altura 2 (m)	Diámetro interior o equivalente (m)	Velocidad de flujo de gases (m/s)	Presión (mmHg)	Frac seca (%)	Gasto volumétrico (m3/min)	Temperatura de gases de salida (°C)

Para reportar las alturas 1 y 2 de la chimenea (en metros), considere, que la altura 1 es la altura en metros de la chimenea o ducto de emisión medida a partir del nivel de piso y la altura 2 es la altura de la chimenea o ducto de emisión medida después de la última perturbación a la salida de la pluma de gases, tal como se muestra en la siguiente figura:

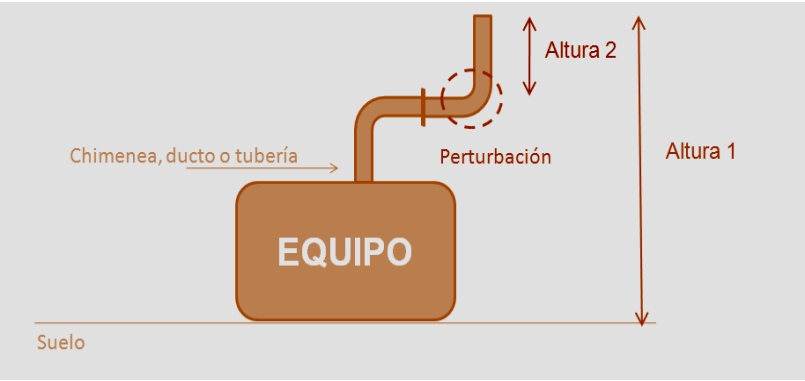


Figura 20. Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas

Para mayores detalles con respecto a las especificaciones que deben guardar las chimeneas, consultar las normas técnicas NMX-AA-009-1993-SCFI y NMX-AA-023-1986.

Esta información está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento de la COA (apartado 1.1). Cada chimenea puede indicarse con un bloque y debe estar relacionada con otros bloques que describen a una o varias actividades del proceso o servicios auxiliares que generan emisiones, siempre y cuando éstas sean conducidas a través de la chimenea referida.

Tabla 2.2 Contaminantes Atmosféricos Normados

Esta tabla pide información sobre los contaminantes emitidos o descargados a la atmósfera que son solicitados por normas (parámetros normados), para llenarla se necesita tanto de recopilar información propia de dichos parámetros normados como llevar a cabo cálculos muy sencillos (promedio de mediciones), pedidos por las mismas normas.

A continuación se presenta una metodología sugerida para recopilar la información de los parámetros normados y otra para hacer el cálculo del promedio de las mediciones solicitadas por las diferentes normas, todo esto para poder llenar apropiadamente esta tabla.

Algoritmo 2.2. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados

1. Se identifican qué etapas y/o equipos de proceso generan emisiones a la atmosfera, para esto, la información recopilada para hacer el diagrama de operación y funcionamiento de la COA es útil.

2. Se buscan las normas que aplican a la actividad en sí, como referencia para el sector se conoce la siguiente serie de normas en materia ambiental.

    - Para los equipos de combustión en donde los gases de combustión provengan solo de los combustibles, como calentadores, calderas etc., aplica la NOM-085-SEMARNAT-2011, no existe otra norma específica para este tipo de equipos.
    - Para la emisión de partículas sólidas, provenientes de fuentes fijas se utiliza la NOM-043-SEMARNAT-1993.

3. Con la información del proceso y de las normas que le aplican, se determina qué contaminantes están específicamente regulados en las normas. El punto de emisión, que es una referencia al número de bloque del diagrama de operación y funcionamiento del apartado 1.1 y el método de estimación

(medición directa o estimación indirecta).

Cuando no aplica una norma para los contaminantes emitidos, su emisión puede ser estimada por factores de emisión, uso de datos históricos, balance de materiales, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos entre otros.

4. Para los parámetros normados se extrae de las normas el nivel máximo permisible (límite legal de la emisión), la frecuencia mínima de monitoreo y el método de evaluación (la forma en que un laboratorio debe de hacer la estimación), el método analítico puede estar detallado en otro documento, mismo que el laboratorio o empresa encargada de hacerlo debe de seguir.

⚠ Los laboratorios deben de estar acreditados por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

Ejemplo 2.2-1. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados

Supóngase que se tiene una instalación del sector de asbesto, ubicada en la zona metropolitana del valle de México, con la obligación de reportar la COA. Partiendo de la información de proceso, se detalla el siguiente recuadro con las operaciones y equipos, misma que debe de ser congruente con el apartado 1.1 de la COA.

Recuadro 9. Listado de etapas, operaciones o equipos presentes en el proceso que son fuentes de emisión de contaminantes normados

Etapa de proceso (equipo o actividad)	# Bloque	Capacidad	Unidades	Combustible
Caldera	2.4	0.630	GJ/h	GN
Secador 1	2.5	6.00	GJ/h	GN
Secador 2	2.6	6.125	GJ/h	Diesel
Sección de cortado (colector)	2.7	250	Nm^3/min	NA

Nota: Los equipos de control de emisiones no generan contaminantes (al menos no al mismo medio que las emisiones que controlan), éstos son parte de algún otro equipo en dónde propiamente se producen (punto de generación); por ello, el equipo de control de emisiones muchas veces representa sólo el punto de emisión, que se reporta como tal en la sección II de la COA.
Nota 2: Los equipos mostrados en este ejemplo son solo aquellos que estarían sujetos a las NOMs existentes y son parte de una instalación mayor con otros procesos y unidades que no se detallan aquí para poder explicar la selección de normas más claramente.

Para identificar las normas aplicables se analiza la información obtenida en el paso anterior, éste es como sigue:

- La caldera y secadores (indirectos) son regulados por la NOM-085-SEMARNAT-2011 (publicada en el DOF el 2 de febrero del 2012) ya que son equipos de calentamiento indirecto. En ellos, los gases de combustión se generan a partir del combustible usado y no tocan a la corriente que calientan, sino que lo hacen a través de un material que sirve de barrera entre ambos (como el acero de un tubo).
- La emisión de partículas sólidas a la atmósfera por fuentes fijas, como los

hornos de fusión y de tratamientos térmicos son regulados por la NOM-043-SEMARNAT-1993.

Para determinar cuáles de las emisiones de contaminantes son parámetros normados se busca en el contenido de las normas, poniendo cuidado en aquellas bases que determinan bajo qué condiciones se aplicará la norma, el recuadro siguiente muestra la información obtenida.

Recuadro 10. Relación de los puntos de generación de contaminantes, los contaminantes generados, las normas aplicables y las bases para la aplicación del nivel máximo permisible en cada caso

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Norma	Bases para la aplicación del nivel máximo permisible
2.4	Caldera de 0.63GJ/h que usa gas natural	CO	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 0.53 y 5.3GJ/h, combustible gaseoso, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible)
2.5	Secador indirecto de 6GJ/h que usa gas natural	CO	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 5.3 y 42.4GJ/h, combustible gaseoso, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		NOx		
		Otros: según el combustible utilizado[1]		
2.6	Secador indirecto de 6GJ/h que usa diesel	Partículas	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 5.3 y 42.4GJ/h, combustible líquido, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		SO_2		
		NOx		
		CO		
		Otros: según el combustible utilizado[1]		
2.7	Sección de cortado	Partículas	NOM-043-SEMARNAT-1993	Flujo de gases de 250Nm^3/min respectivamente para una zona crítica.

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.
Nota 2: Los contaminantes emitidos por el proceso que no están normados, se deben de estimar por otros medios como balance de materiales, factores de emisión, modelos matemáticos etc. (cuando sea posible hacerlo). Haciendo necesario recurrir al conocimiento del proceso y literatura específica para hacer las estimaciones.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4 etc.), la SEMARNAT pide que se usen los factores de emisión del IPCC, mismos que se resumen en el anexo II de este documento. Para los demás gases de combustión se puede usar otras fuentes como el AP42 secciones I y III. Para la estimación de dioxinas y furanos se sugiere recurrir al “Instrumental Normalizado para la

Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos" que están en el **anexo II** de este documento.

Ya que se identificaron los parámetros normados se extrae la información necesaria de cada uno como el nivel máximo permisible y la frecuencia mínima de medición, hay que considerar que algunos límites máximos están en función de la capacidad del equipo, tipo de combustible, la localización geográfica de la instalación, flujo de gases, tipo de tecnología o proceso productivo, así como si se trata de una instalación existente, modificada o nueva; la información se muestra en las tablas siguientes.

Recuadro 11. Relación de los puntos de emisión, contaminantes normados, nivel máximo permisible y método de estimación y frecuencia aplicable, según las normas aplicables en cada caso

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Nivel máximo permisible	Método de estimación y frecuencia
2.4	Caldera de 0.63GJ/h que usa gas natural	CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química-Anual
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Otros: según el combustible utilizado[1]	Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.5	Secador indirecto de 6GJ/h que usa gas natural	CO	400ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química-Anual.
		NOx	190	NOM-098-SEMARNAT Anexo 2 o Método 7e USEPA. anual
		Otros: según el combustible utilizado[1]		Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.6	Secador indirecto de 6GJ/h que usa diesel	Partículas	75mg/m3	NMX-AA-010-2001. Anual
		SO_2	550ppmv	Factores de emisión, análisis en chimenea o análisis químicos del combustible. Anual
		NOx	190ppmv	NOM-098-SEMARNAT Anexo 2 o Método 7e USEPA. anual
		CO	400ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química-Anual.
		Otros: según el combustible utilizado[1]		Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.7	Sección de cortado	Partículas		

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.

Nota 2: Los contaminantes emitidos por el proceso que no están normados, se deben de estimar por otros medios como balance de materiales, factores de emisión, modelos matemáticos etc. (cuando sea posible hacerlo). Haciendo necesario recurrir al conocimiento del proceso y literatura específica para hacer las estimaciones.

Algoritmo 2.2-1. Cálculo del promedio de mediciones directas

Éste permite obtener el promedio aritmético común de los datos que se toman de un estudio de laboratorio.

1. Obtener la información del laboratorio o estudio de emisiones de la empresa, para auxiliarse, se sugiere utilizar una bitácora con los mismos campos que la tabla 2.2 de la COA como la que se muestra en el siguiente recuadro.

   Recuadro 12. Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos

						Monitoreos						Sistema o equipo de control de emisiones		
Punto de emisión	Equipo o actividad sujeto a norma	Norma aplicable	Parámetro normado	Valor max perm	Unidad	1	2	3	4	Valor promedio	Unidad	Clave	Eficiencia %	Método de Cálculo Eficiencia

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) no calcula el promedio es necesario hacerlo, solamente se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, se debe de cuidar que la información corresponda al punto reportado, y que las unidades estén conforme a lo especificado en la norma correspondiente.

Ejemplo 2.2-3. Cálculo del promedio de mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 2.2 se parte de la información de los estudios de emisiones, supóngase que se cuenta con el siguiente análisis de laboratorio (ver figura siguiente) y éste es el adecuado para tomar la información (es un equipo de combustión entre 5,250 a 43,000 MJ/h de capacidad).

Estudio de emisiones a la Atmósfera

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE			RESULTADO		CONCLUSIONES
			Caldera No 2			
Óxidos de Nitrógeno.	190	ppm (v)		6,40	ppm (v)	Dentro Norma
	[1]		Emisión	0,08	kg/h	
Monóxido de Carbono	N/A	ppm		0,00	ppm	No aplica
	[2]		Emisión	0,000	kg/h	
Exceso aire	40	%		29,74	%	Dentro Norma

[1] Concentraciones a 760mmHg 25ºC y 5% de O_2
[2] Concentraciones a condiciones de evaluación

Figura 21. Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera

En éste se miden los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y exceso de aire para una caldera.

La medición de monóxido de carbono se usa para calcular el exceso de aire.

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en la siguiente figura.

						Monitoreos						control de emisiones		
Punto de emision	Equipo o act sujeto a norma	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad	Clave	Eficiencia %	Met Cal Ef
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Nox	190	ppmv	8.4	10.6			9.5	ppmv	OC1	80	DI
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Ex de aire	40	%	29.54	26.44			27.99	%	NA	NA	

Figura 22. Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera

Nótese que en la hoja de cálculo se incluyó otra medición (para poder hacer un promedio, la NOM-85 pide como mínimo una) y que el punto de emisión vincula esta tabla de la COA al apartado 1.1 de la misma, la operación es, para el caso de los NOx es (8.4 + 10.6)/2=9.5ppm, se hace lo mismo para el exceso de aire.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de los estudios reales y fue tomado antes de la publicación de la NOM-085 SEMARNAT 2011.

Tabla 2.3 Emisiones anuales

En la presente se reportan tal cual las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto los normados como los no normados, para poder llenar adecuadamente esta parte de la COA se muestran diversas metodologías para realizar los cálculos.

Metodología 2.3. General para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Para el caso de las sustancias que no están catalogadas como RETC se reportan en la tabla correspondiente (2.3 para las emisiones al aire, 3.2.3 para emisiones o transferencias a través de las descargas de agua, generadas de la operación normal etc.), pero para el caso de las sustancias RETC es importante determinar en donde se deben reportar, por lo anterior es necesario tener completa la información y los cálculos (al menos) del % de sustancias RETC, en los insumos, las emisiones a la atmósfera, las transferencias y emisiones líquidas, las transferencias de residuos peligrosos y de sustancias RETC contenidos en ellas (secciones 1.2, 1.3, 2.3, 3.2.3 y 4.1, en congruencia con las secciones 1.1, 2.2 y 3.2.1 para la operación normal). También se deben de considerar los equivalentes (emisiones y/o transferencias al aire, agua, suelo y RPs) de la operación anormal (arranques, paros y/o accidentes), para poder tomarlos en cuenta en los cálculos.

Por otra parte en las tablas 1.2 y 1.3 se reportan los insumos y productos "totales" respectivamente, mientras que en la tabla 5.1, solo se debe reportar la masa de la sustancia RETC contenida en ellos (si es el caso), dicha cantidad, debe estar basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Una situación similar ocurre entre la tabla 4.1 y la 5.2, pues en la tabla 4.1 se reporta la cantidad total de residuo peligroso generado, mientras que en la tabla 5.2 sólo se debe reportar (en transferencias) la cantidad de la sustancia RETC contenida en el residuo, basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Se sugiere ver la metodología 5.2 para tener más claro en donde reportar cada cosa, el resto de las metodologías expuestas para la tabla 2.3, 3.2.3 y 4.1 ayudan a obtener la información con la cual se evaluará en qué tabla se reportan los contaminantes (todas las metodologías expuestas en el presente documento en las diferentes secciones, son complementarias ya que sirven para determinar los totales necesarios para tomar las decisiones).

Para comenzar con el análisis de la información solicitada en la tabla 2.3, donde se reportan las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto para los contaminantes normados como los no normados. A continuación se muestra un ejemplo de estimación de emisiones a partir de datos obtenidos por medición directa.

Algoritmo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Generalmente, los laboratorios que hacen muestreos de contaminantes atmosféricos, los reportan en unidades como partes por millón en volumen o mg/m^3 por lo que hay que convertir dichas unidades a masa por año (kg/año, ton/año etc.).

1. Se consiguen los pesos moleculares de las sustancias que se van a utilizar,

para calcularlos, se utiliza una tabla periódica de elementos para obtener las masas atómicas de los elementos que integran una molécula, mismas que al sumarse constituyen el dato deseado.

2. Se obtiene el volumen molar a condiciones que reporte el laboratorio, generalmente se reportan las cantidades bajo condiciones estándar, que corresponden a 25ºC (298.15K) y 760mmHg (una atmósfera de presión), para esto se puede utilizar la ecuación de gases ideales con una R = 0.082 Latm/(molK):

$$\text{Volumen molar} = \frac{\text{NRT}}{\text{P}} = \frac{(1\text{mol})(298.15\text{K})(0.082\text{Latm/molK})}{1\text{atm}} = 24.47\text{L}$$

3. Se divide el peso molecular del contaminante entre el volumen molar, para obtener la masa (gramos, libras, toneladas etc.) contenidas por cada unidad de volumen (g/L kg/L); como ya se explicó, generalmente se va a trabajar con g/mol, l/mol y g/L para cada caso.

   Un mol de cualquier gas, ocupa el mismo volumen, solo determinado por su temperatura y presión.

4. Una parte por millón en volumen es equivalente a una fracción de 1/1000,000 del volumen considerado, “n” partes por millón equivalen a una fracción de n/1000,000 del volumen considerado.

5. Se toma la concentración en ppm volumen promedio (reportados en la tabla 2.2 de la COA) y se aplican los pasos anteriores, así como las equivalencias de unidades necesarias (1,000L igual a un m^3, 1000mg igual a un gramo):

$$\frac{\text{X mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{Peso Molecular g/mol}}{\text{Volumen molar L/mol}} * \frac{\text{C ppm}}{1\text{x}10^6} * \frac{1{,}000\text{L}}{\text{m}^3} * \frac{1{,}000\text{mg}}{\text{g}} = \frac{\text{C} * \text{PM}}{24.47}$$

   En la ecuación anterior la “C” representa la concentración en ppm volumen y la “X” el valor (a calcular) de la concentración en mg/m^3, como podrá notarse, todas estas operaciones son iguales a multiplicar la concentración de partes por millón en volumen, por el peso molecular de la sustancia en sí y dividir el producto anterior entre el volumen molar a condiciones estándar (para este caso).

6. Para transformar la concentración expresada en mg/m^3 a unidades de emisión por año (kg/año por ejemplo) se multiplica la concentración promedio del contaminante por el flujo de los gases de chimenea (generalmente en m^3/min) por el tiempo de operación al año (horas) por el factor de conversión de mg a kg (un kg tiene 1,000,000 miligramos) y de minutos a horas (una hora tiene 60 minutos):

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{X\ mg}{m^3} * \frac{F * m^3}{min} * \frac{T\ horas}{año} * \frac{60min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg}$$

En la ecuación anterior la “E” representa la emisión del contaminante en cuestión en kg/año, la “X” representa la concentración del contaminante en mg/m^3, la “F” representa el flujo de salida de la emisión con el contaminante en m^3/min (unidad común), la “T” es el tiempo de emisión que debe ser prácticamente igual al tiempo de operación del equipo o etapa de proceso que produce o libera el contaminante.

7. Se repite el procedimiento para cada punto de emisión del mismo contaminante y para cada tipo de contaminante (todos sus puntos de emisión), y se capturan en la tabla 2.3 (una hoja de cálculo puede ayudar mucho para realizar este algoritmo o algún otro para ajustar las unidades de las mediciones).

Ejemplo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Para ejemplificar el algoritmo anterior, supóngase una empresa del sector va a realizar la siguiente conversión de unidades sobre un parámetro normado. Para hacerlo, se usó la una hoja de cálculo como apoyo mostrada en la siguiente figura.

R=	0.082148 Latm/molK		P=	1 atm	V	
T=	298.15 K		N=	1 mol	24.49	L
Parametro normado	PM (g/gmol)	Tiempo de op (horas/año)	C PPMv	F m3/min	X mg/m3	E kg/año
SO2	64.05	4,147.00	345.00	3,187.57	902.21	715,568.87

Figura 23. Hoja de cálculo para la estimación de contaminantes por medición directa

Para este caso, el parámetro normado es el dióxido de azufre, cuyo peso molecular es de 64.05g/mol (se deja al lector comprobarlo), el tiempo de operación, la concentración promedio (base seca) y el flujo de los gases de salida se fijaron arbitrariamente para fines de este ejemplo.

Con los datos en la parte superior de la figura se calculó el volumen molar a las condiciones dadas (estándar), para calcular la concentración en mg/m^3 se hizo el siguiente cálculo:

$$\frac{\mathrm{X\ mg}}{\mathrm{m^3}} = \frac{\mathrm{C} * \mathrm{PM}}{24.4483} = \frac{345\mathrm{ppmv} * 64.05\mathrm{g/mol}}{24.47\mathrm{L/mol}} = \frac{902.21\mathrm{mg}}{\mathrm{m^3}}$$

Para calcular la emisión final se multiplica el flujo, por el tiempo de operación, por la concentración anterior:

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{902.21\ mg}{m^3} * \frac{3{,}187.57 * m^3}{min} * \frac{4{,}147\ horas}{año} * \frac{60 min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg} = \frac{715{,}568.87 kg}{año}$$

Factores de emisión

Son números que relacionan alguna variable del proceso con la emisión de algún contaminante o familia de contaminantes específicos, básicamente lo que hay que hacer es seleccionar el factor de emisión adecuado para la emisión a estimar y hacer el cálculo con la variable correcta del proceso, misma que está en función de la forma en la que se obtuvo el factor de emisión. Para estimar las sustancias emitidas que no están normadas, considere el siguiente algoritmo.

Algoritmo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión

1. Buscar en la literatura los factores de emisión de utilidad para estimar las emisiones que no fueron obtenidas por medición directa, usualmente se usan aquellos del AP-42 de la USEPA (EEUU), NPI de Australia, los del IPCC, la información contenida en los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de Unión Europea y los homónimos correspondientes a varios países Europeos (como Alemania y España) entre otros.

2. Dentro de la literatura, encontrar el factor de emisión más adecuado para la estimación a realizar.

3. Determinar qué variable hay que conocer para usarse con el factor y la forma en la que se debe hacer el cálculo, esto es muy importante ya que se necesitará conocer el valor de la variable de proceso aplicable y como es que el autor (del factor de emisión) hizo la relación entre ellos.

   Usualmente las variables de proceso relacionadas a los factores de emisión son la cantidad de combustible o materia prima consumida, así como la producción y la operación a realizar es una simple multiplicación.

4. Si hay un método de control de emisiones (disminución o eliminación), para la que se está estimando (hay que cerciorarse de que dicho método tiene algún efecto sobre la emisión que se está calculando), se añade al cálculo, usualmente mediante otra multiplicación y/o división:

   $$\mathrm{Ex} = \mathrm{NA} * \mathrm{FE} * (1 - \mathrm{E})$$

   Donde Ex es la emisión del contaminante “x”, NA es la variable de proceso ligada al factor, FE es el factor de emisión y E es la eficiencia del equipo de control en fracción, si se utiliza % E tiene que dividirse entre 100.

Ejemplo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas)

Supóngase que se tienen 2 equipos de combustión en una empresa del sector. Para calcular las emisiones de CH_4, que es un contaminante no normado de efecto invernadero, se usaron factores de emisión que toman cuenta el combustible usado (gas natural y diesel), las operaciones se realizaron para este ejemplo en una hoja de cálculo como la mostrada en la siguiente figura.

Clave de equipo	Tipo de combustible	Combustible usad (en unidades mostradas)	PC GJ/unidad	Energia utilizada (GJ/año)	FE CH4 KgCH4/GJ	Eficiencia EC fracción	emisión kgCH4etq/año
028 Caldera	Gas Natural (m3)	211,345	0.03664766	7,745.30	1.00E-03	0.00	7.75
029 Calentador	Diesel (m3)	2,543,211	34.10725254	86,741,939.83	2.00E-04	0.00	17,360.00

Figura 24. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación del ejemplo mediante factores de emisión, de la emisión de metano a la atmósfera en calentadores y calderas

Los factores de emisión utilizados son los reportados por el IPCC (IPCC, 2003) por ser el metano un gas de efecto invernadero, ya que para calcular estas emisiones se pide utilizarlos (SEMARNAT, 2010c).

Puesto que los factores de emisión están en función de la cantidad de la energía obtenida a partir de ellos (GJ), en el cálculo se incluyeron los poderes caloríficos de los combustibles utilizados, al multiplicar este factor por la cantidad de combustible utilizado (en el año de reporte), se obtiene la energía utilizada.

Ya que los factores de emisión no incluyen el equipo de control de emisiones, es necesario conocer la eficiencia de éste en la disminución del contaminante a estimar, para efectos de este ejemplo, se tomaron valores de cero para la caldera y el calentador. El dato del consumo de combustible debe de ser congruente con la información capturada en la tabla 1.4.1 y 2.1.1.

La hoja de cálculo que se utilizó, realiza en forma automática el siguiente cálculo:

$$E_{CH4}=NA*PC_{com}FE_{CH4}(1-Ef_{CH4})$$

$$E_{CH4}=\left(211{,}345\frac{m^3}{\text{año}}\right)\left(0.037\frac{\text{GJ}}{m^3}\right)\left(1X10^{-3}\frac{\text{kgCH4}}{\text{GJ}}\right)(1-0.0)=7.75\frac{\text{KgCH4}}{\text{año}}$$

Como se puede ver, el cálculo se realizó para la caldera de gas natural, la E_{CH4} representa la emisión de metano, NA el consumo de combustible en el periodo de reporte, PC_{com} el poder calorífico para el tipo de combustible usado y Ef la eficiencia del equipo de control de emisiones (para metano), el mismo cálculo se utilizó para el otro calentador.

Ejemplo 2.3-3a. Uso de factores de emisión para el cálculo de emisiones de COVs de una operación de recuperación de solventes

Como ya se ha visto, el uso de solventes en la industria es muy común, ya que permiten el transporte de materia, energía y sirven muchas veces de medio. Dada la importancia económica, técnica y ambiental de estos insumos, la recuperación de los solventes usados se hace indispensable. Este ejemplo, es el primero de una serie, que ilustran diferentes aspectos del cálculo y capadura de la información requerida por la COA, se han colocado en el orden actual para que sigan la estructura de esta guía, los cálculos se pueden realizar en el orden que sea más adecuado para quien los haga, siempre y cuando estén bien hechos y la memoria de cálculo sea clara (en caso de ser necesaria).

La serie se compone de los ejemplos 2.3-3a, 2.3-3b, 2.3-3c y 2.3-3d (renombrado como 5.3-3 por ubicarse en la sección V y contribuir más a esa sección) para mostrar el uso de factores de emisión, balances de materiales, cálculos de ingeniería e información y cálculos de la prevención y manejo de la contaminación realizada en la empresa, además, cada ejemplo hace las menciones necesarias de donde se reportan los diferentes aspectos del cálculo planteado como ejemplo.

Nota técnica: El sistema de separación de esta mezcla de solventes puede llegar a ser relativamente complicado (de describir) dada las similitudes entre varias de las sustancias usadas como ejemplo, más allá de la complejidad de la separación y los costos que ella pudiera representar (no calculados para este ejemplo), lo importante es mostrar el uso de las diferentes técnicas de cálculo de emisiones y/o transferencias de contaminantes así como la forma de reportar la información obtenida. Algunos cálculos en sí implican supuestos técnicos válidos para hacer estimaciones, como los encontrados en el ejemplo 2.3-7c (básicamente considerar la mezcla con características ideales) por dar resultados cuyo margen de error es aceptable (para este caso al menos).

Supóngase una empresa del sector que utiliza solventes (probablemente una que trabaje con asbestos, resinas, plásticos etc.), tienen un sistema capaz de reciclarlos, la mezcla proveniente del proceso se detallada en la siguiente figura.

Q=	600,000.00	L
Componente	**x (frac peso liq)**	**componente**
1	0.09	Benceno
2	0.11	Cloroformo
3	0.05	Tetracloruro de carbono
4	0.07	Ciclohexano
5	0.68	heptano
Total	1	
Temp	298	K

Figura 25. Detalle de la hoja de cálculo que contiene la Información sobre la mezcla de solventes a reciclar usada en el ejemplo de cálculo de emisiones

Los 600,000L de mezcla de solventes usados corresponden a 505,308kg ya que la densidad promedio de la mezcla es de 0.84218kg/L, ésta se carga a un sistema de destilación decantándolo (chapoteo) en el tanque de balance del evaporador primario a una temperatura promedio durante las operaciones del año de 298K (supuesto solo para el ejemplo, corresponde a 25ºC).

Debido al manejo (verter el líquido al sistema) se han calculado emisiones de COVs de 342.86kg/año (el cálculo se hace en el ejemplo 2.3-7c), por lo que entran efectivamente al sistema 504,965.14kg, de éstos, se ha decidido utilizar un factor de emisión del manual técnico de estimación de emisiones para reciclado de solventes del “National Pollution Inventory” de Australia (NPI, 2010), para estimar cuanto de este material se libera a la atmósfera en el sistema de separación, concretamente del sistema de venteo del condensador.

El valor escogido para factor de emisión es el “promedio” correspondiente a 1.65kg/ton de mezcla de solventes cargada, mismo que se toma por no tener información suficiente para suponer que la operación se encuentra cercana a la valor mínimo (0.26kg/ton) o cercano al máximo (4.16kg/ton) (NPI, 2010). El cálculo es muy rápido, consiste en multiplicar los 504,965.14kg de la mezcla de solventes por 1.65kg/ton la operación es:

$$\mathrm{COV_{Dest}} = \mathrm{FeM_{MS}} = \left(\frac{1.65\mathrm{kg}}{\mathrm{ton}}\right)(504.96514\mathrm{ton}) = 833.19\mathrm{kg\ de\ COVs}$$

Para saber que compuestos están presentes en el venteo del condensador la torre, es necesario recurrir al conocimiento del proceso, puesto que es la etapa superior del sistema, la composición del venteo es en gran parte, el compuesto más ligero, que en este caso es el heptano con una densidad aproximada de 0.465kg/L, para este caso se ha supuesto que los productos obtenidos tienen una pureza del 99.99%, por lo que de los 833.19kg de COVs emitidos, 833.11kg corresponden a vapores de cloroformo ya que es el más volátil de todos, el resto (0.07kg) corresponden a pequeñas cantidades de los otros solventes.

Los 833.11kg de heptano se reportan en la tabla 2.3 en “otros”, los 0.07kg en COVs en la misma ya que no se tiene la composición exacta (para este ejemplo).

Datos históricos

Estos consisten en utilizar datos de otros procesos, similares al propio o datos de años anteriores cuando las condiciones de operación son similares a las del año de reporte, para hacer estimados de contaminantes de los que no se tienen mediciones o factores de emisión apropiados.

Con frecuencia, se tienen variables de proceso que se relacionan unas con otras de forma lineal (al menos de manera práctica), es decir, que un incremento en una significa un incremento o disminución en la otra con una cierta proporcionalidad.

Cuando se tiene información que puede contener errores significativos, se prefiere establecer un polinomio (recta o curva) que no pase por cada punto de la medición sino cerca de ellos, para el caso de variables que se relacionan de una manera lineal, la construcción de una aproximación con mínimos cuadrados se hace de la siguiente manera.

Algoritmo 2.3.3. Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos

1. Se parte de una colección de datos cuya relación se presuma real y que reflejen la información relacionada con la emisión, es decir, se busca obtener una expresión matemática que permita calcular diferentes valores de una variable respecto a otra de forma lineal como la siguiente:

$$\mathrm{p(x)} = \mathrm{a_o} + \mathrm{a_1 x}$$

   Donde a_o es la ordenada de origen y a_1 es la pendiente, mientras que p(x) es la variable dependiente a calcular y x la variable independiente.

2. Se parte del siguiente supuesto:

$$\sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{m}} \big(\mathrm{p(xi)} - \mathrm{f(xi)}\big)^2 = \sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{m}} \mathrm{di}^2 = \mathrm{mínimo}$$

   Es decir que la suma de los cuadrados de los valores absolutos de las diferencias entre la recta propuesta y los puntos dados (datos históricos colectados) sea un mínimo.

   Se utilizan datos cuadrados puesto que lo que importa es la magnitud de la diferencia, así se evita el problema de cancelación de valores con diferencias positivas y negativas (todos los números elevados al cuadrado dan uno positivo).

3. Por lo tanto el problema se reduce a minimizar la siguiente expresión:

$$\sum_{i=0}^{m} [a_o + a_1 x_1 - f(x_1)]^2$$

4. Para encontrar el mínimo de la expresión planteada se deriva parcialmente respecto a a_o y luego parcialmente respecto a a_1, ambas derivadas se igualan a cero, posteriormente se desarrollan las sumatorias y se reagrupan los

términos en función de a_o y a_1, quedando un sistema de 2 ecuaciones con dos incógnitas, (ambas con sumatorias), mismo que por su simplicidad se puede resolver por la regla de Cramer quedando de la siguiente manera:

$$a_o = \frac{[\sum_{i=1}^{m} f(x_1)][\sum_{i=1}^{m} x_i^2] - [\sum_{i=1}^{m} x_i][\sum_{i=1}^{m} f(x_i)x_i]}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - [\sum_{i=1}^{m} x_i]^2}$$

$$a_1 = \frac{m[\sum_{i=1}^{m} f(x_i)x_i] - [\sum_{i=1}^{m} f(x_1)][\sum_{i=1}^{m} x_i]}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - [\sum_{i=1}^{m} x_i]^2}$$

Recuerde que en una sumatoria la "i" representa el elemento iésimo (primero, segundo, tercero etc.) y "m" el total de elementos, a continuación se muestra un ejemplo para utilizar adecuadamente las fórmulas obtenidas.

Ejemplo 2.3-4a y 2.3-4b. Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos

Supóngase que se tiene un equipo de combustión en una empresa del sector que es similar a otros en la compañía y no se cuenta con una forma mejor de estimar sus emisiones de metano más que a partir de datos históricos de consumo de combustible de una caldera similar en tamaño, diseño y operación. Para este ejemplo, se hizo un ajuste con mínimos cuadrados, para calcular la emisión de CH_4, generando una ecuación que permita el cálculo de la actual. Supóngase que en el año de reporte se consumieron 123,456 metros cúbicos de gas natural en el equipo de interés.

La hoja de cálculo con los datos históricos y la regresión lineal se muestra en la siguiente figura.

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	123,467.00	4.78	1.5244100E+10	590,172.26
2	103,280.00	3.88	1.0666758E+10	400,726.40
3	97,280.00	3.40	9.4633984E+09	330,752.00
4	95,642.00	3.51	9.1473922E+09	335,230.48
5	134,789.00	4.77	1.8168075E+10	642,943.53
6	128,900.00	4.60	1.6615210E+10	592,940.00
7	101,221.00	3.60	1.0245691E+10	364,395.60
8	84,578.00	3.23	7.1534381E+09	273,186.94
9	122,021.00	4.64	1.4889124E+10	566,177.44
10	110,011.00	4.03	1.2102420E+10	443,525.33
11	137,745.00	4.80	1.8973685E+10	661,176.00
12	150,212.00	5.50	2.2563645E+10	826,904.70
13	130,189.00	4.90	1.6949176E+10	637,926.10
14	100,111.00	3.45	1.0022212E+10	345,382.95
15	123,550.00	4.53	1.5264603E+10	559,411.90
16	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
17	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
18	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
19	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
20	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**2,317,629.00**	**84.72**	2.7419539E+11	**10,017,486.81**

Figura 26. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 20 datos históricos

Los valores encontrados para a_o y a_1 son $1.1344374X10^{-1}$ y $3.5575238X10^{-5}$ respectivamente.

Puesto que en el equipo de interés el sistema de combustión es similar a los años anteriores (supuesto del ejemplo), es adecuado postular que si se consume una cantidad de combustible “x” se generará una cierta cantidad de CH_4 proporcional respecto al histórico.

Para fines prácticos de esta metodología se usa una hoja de cálculo como la mostrada, en donde se observa la “m” que representa el total de datos del histórico (20 distintas entradas de datos, pueden ser meses, años etc.), cada xi es el consumo de combustible reportado (toneladas de carbón) y cada fxi son las toneladas de CH_4 emitidas.

La (xi)^2 y la xi*fxi se colocan en la hoja porque se necesita calcular su sumatoria para alimentar las ecuaciones obtenidas de a_o y a_1.

Con la hoja de cálculo así construida es fácil sustituir obtener los valores de a_o y a_1

con los cuales la hoja de cálculo hace la determinación del consumo actual que para este caso debe ser:

$$E_{CH4} = a_o + a_1 C_{com} = 1.1344374X10^{-1} + 3.5575238X10^{-5}(123{,}456m^3) = 4.51kg$$

En la siguiente figura se observa una gráfica con la comparación de los datos reales con el ajuste lineal realizado.

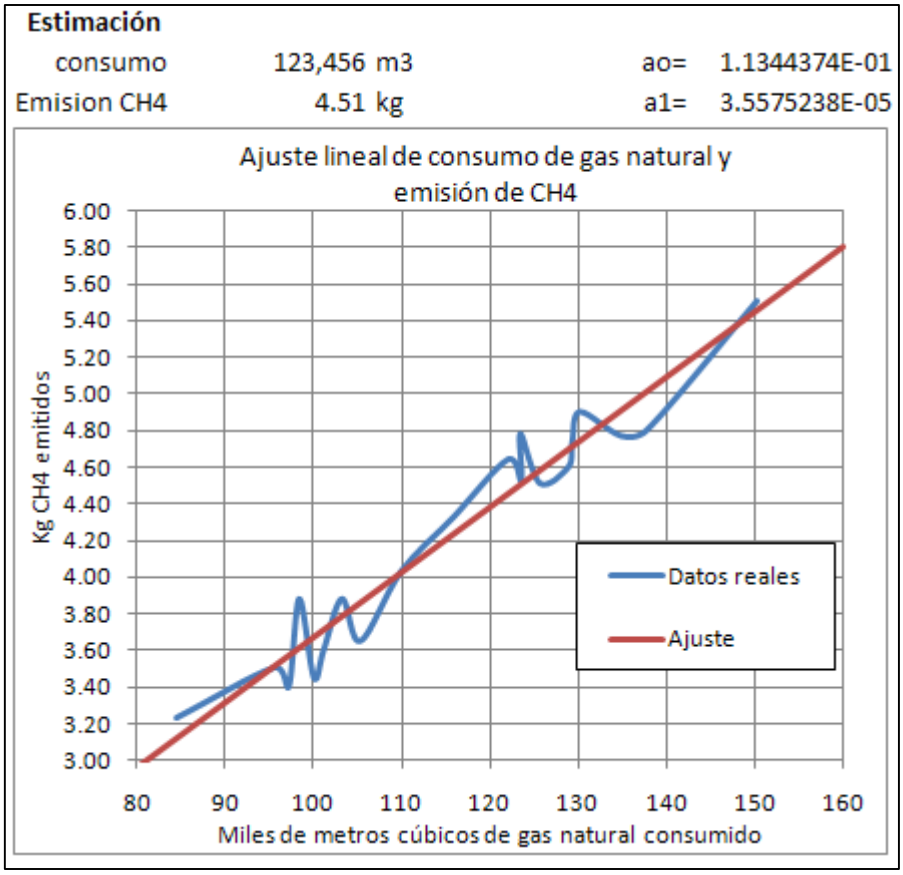


Figura 27. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones. Usando 20 datos

Ya que se emiten menos de 100 toneladas en el año de reporte la emisión no deberá reportarse en la tabla 5.2 (supóngase que no hay otras emisiones de metano que considerar).

Nota: Las cantidades de metano producidas a partir del gas natural, son parecidas a las obtenidas mediante los factores de emisión del IPCC (no deben tomarse como referencia), se usó metano para hacer simple el ejemplo, pero en la realidad se puede utilizar para aquellos contaminantes que no cuenten con una mejor opción (medición directa, factores de emisión adecuados), se debe de justificar plenamente el uso de datos históricos propios (o de un proceso o equipo similar) para calcular una emisión, para el ejemplo se da por hecha esta justificación.

Nota 2: La SEMARNAT autoriza el uso de datos históricos siempre y cuando sean al menos 5 datos o los provenientes de 5 años.

Si se hace el ejemplo anterior realizado con 5 datos, no cambia mucho el valor encontrado (para este caso), los datos tomados en cuenta son los últimos:

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
2	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
3	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
4	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
5	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**574,633.00**	**21.10**	6.6726466E+10	**2,446,635.18**

Figura 28. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 5 datos históricos

La nueva gráfica y los nuevos valores de ao y a1y del resultado son:

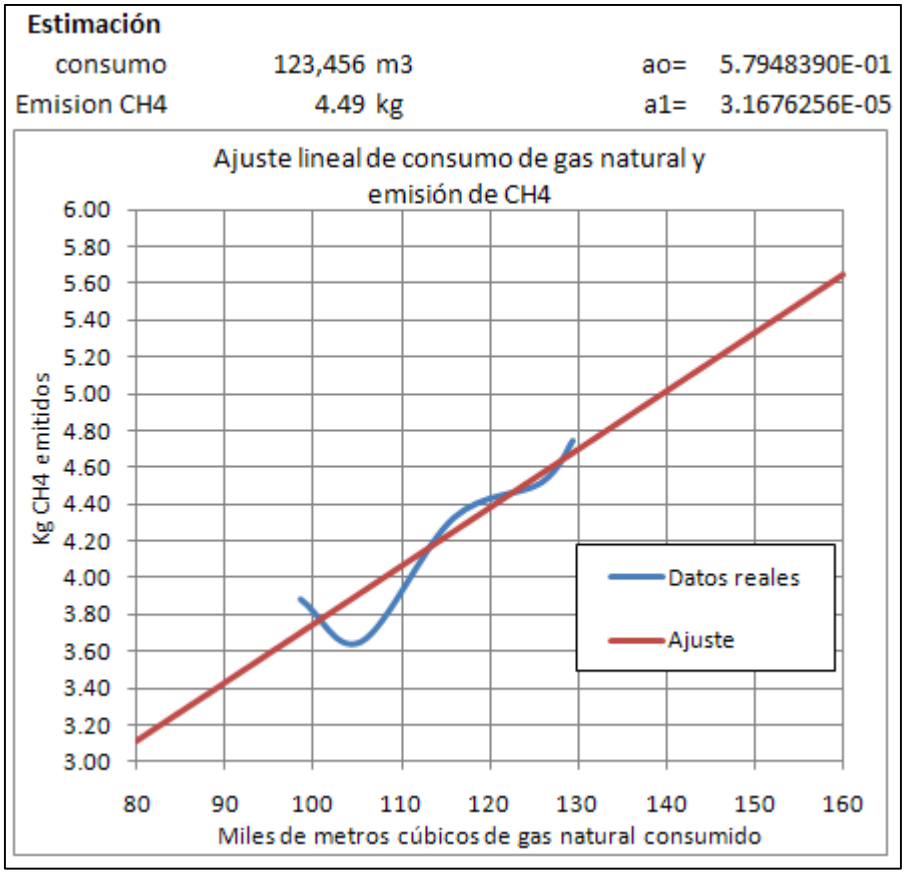


Figura 29. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones, usando 5 datos

Nota: El cálculo de la emisión usando 20 datos y solo 5 no varía de forma significativa (4.51 vs 4.49 kg de metano) ya que las mediciones fueron las adecuadas (para efectos del ejemplo), esto podría no suceder en los casos reales por lo que tener una mayor cantidad de datos minimizaría el posible error, se fijaron 5 datos como mínimo tratando de ser prácticos sin sacrificar demasiado la confiabilidad, pero no se limita a este número, de tener disponibles más datos (confiables) se recomienda usarlos.

Balance de materiales

Es una de las formas más empleadas en la industria para determinar salidas, entradas o acumulaciones en el proceso productivo, se basa en que la materia no se crea ni se destruye en el interior de éste, solo se transforma (para efectos prácticos, se transforma en otro tipo de materia), para hacer un balance emplea el siguiente algoritmo general.

Algoritmo 2.3-4. Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales

1. Delimitar el sistema a analizar, este por lo general es un equipo o una sección o etapa del proceso en donde se generan contaminantes.

2. Determinar las entradas y salidas del proceso, en este caso, corrientes de entrada y salida más las emisiones de contaminantes.

3. Identificar los componentes de interés y la fracción conocida de cada uno de ellos en cada corriente.

4. Plantear el sistema de ecuaciones correspondiente, el número de variables desconocidas debe de ser igual al número de variables conocidas (flujos, composiciones), si se tienen menos ecuaciones que variables el sistema esta subespecificado y no se puede resolver (al menos no por un balance simple), si existen más ecuaciones que variables el sistema está sobre especificado (existen datos de más).

5. Si existen reacciones químicas, éstas deben estar balaceadas y se plantean con toda la información que se disponga, con base en ellas se hace el planteamiento del consumo y/o producción de la sustancia de interés que para fines prácticos, se puede considerar como otra entrada y/o salida del proceso.

6. Resolver el sistema de ecuaciones, para ello una herramienta de cálculo electrónica suele ser de gran utilidad.

Ejemplo 2.3-3b. Uso de un balance de materiales de la operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar

Continuando con el caso del ejemplo 2.3-3a, la empresa del sector que recicla sus solventes. Para determinar la cantidad de productos aprovechables derivados de la

destilación de la mezcla de solventes usados, se hace un balance de materiales.

Se trataron 600,000L de mezcla de solventes usados, que corresponden a 505,308kg con una densidad promedio de 0.84218kg/L, de los cuales se emiten en el manejo como COVs 342.86kg/año (se especifica el cálculo en el ejemplo 2.3-3c) y otros 833.19kg/año de COVs por el venteo del condensador, de los cuales 833.11kg/año son de heptano (ejemplo 2.3-3a), además, se sabe la masa total y la pureza de los productos obtenidos (99.99%), con toda esta información, condensada en la siguiente figura se hizo el balance para calcular la cantidad de lodos producidos.

Q=	600,000.00 L							
Componente	**x (frac peso liq)**	**componente**	**P. Manejo**	**P. Venteo**	**Mtot prod**	**Cont i (9x4)**	**Impurezas**	**P. lodos**
1	0.09	Benceno	52.19	0.02	45,414.81	45,410.27	4.54	10.70
2	0.11	Cloroformo	86.51	833.11	54,658.91	54,653.44	5.47	5.35
3	0.05	Tetracloruro de carbono	17.86	0.03	25,238.59	25,236.06	2.52	8.92
4	0.07	Ciclohexano	38.65	0.03	35,322.18	35,318.65	3.53	10.70
5	0.68	heptano	147.65	0.00	339,930.46	339,896.47	33.99	3,531.33
Total	1		342.86	833.19	500,564.95	500,514.89	50.06	3,567.00
								505,308.00

Figura 30. Imagen de la hoja de cálculo usada para el balance de materiales de la operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar

Lo primero que se hace es calcular cuánto de la masa de cada componente está presente como impurezas, esto es fácil ya que la empresa sabe cuánto obtuvo de cada producto y el laboratorio ha dado la pureza, para el caso del benceno el cálculo es simple:

$$\mathrm{I}_{\mathrm{T}}^{\mathrm{Ben}} = \mathrm{M}_{\mathrm{RP}}^{\mathrm{T}}\mathrm{x}_{1}^{\mathrm{ben}} = (45414.81\mathrm{kg})(0.0001) = 4.54\mathrm{kg}$$

Puesto que el balance necesita identificar claramente la información disponible y diferenciarla entre sí, la notación incluye superíndices que indican a que corriente pertenece la información por ejemplo “RP” corresponde la mezcla de solventes usados que son en sí el residuo peligroso original. El “1”, de los subíndices, al producto 1 rico en benceno etc., 2 al producto 2 rico en cloroformo, “m” a manejo, “v” a venteo, “RP” al residuo original, “T” para total etc. los superíndices indican el compuesto del que se trata por ejemplo “Ben indica benceno”, las variables manejadas para este caso son M indica masa, “I” corresponde a impurezas, “x” corresponde a fracción peso en el líquido, “X” a fracción mol en el líquido, y a fracción peso en los vapores, “Y” a fracción mol en los vapores, “E” a una emisión.

Para un caso real, el usuario puede definir con completa libertad su notación siempre y cuando la haga clara en la memoria de cálculo para poderlo seguir en caso de ser necesario.

Consecuentemente la masa de benceno en el producto 1, será la diferencia de la masa total de éste menos el benceno presente en otros productos como impurezas (45,410.27kg), se hace lo mismo con los otros compuestos, los resultados están en

la columna de impurezas, mismas que al sumarse dan 50.06kg de material.

Ahora se procede a calcular la masa de cada compuesto presente en los lodos, que es igual a la cantidad de cada compuesto en el RP original, menos lo que de cada compuesto se emitió por manejo, venteo de condensador, está presente en el correspondiente en el producto y en las impurezas de todos ellos, para el benceno se tiene:

$$E_L^{Ben}=M_{RP}^{T}x_{RP}^{Ben}-E_m^{Ben}-E_v^{Ben}-M_1^{Ben}-I_T^{Ben}=45{,}477.72-52.19-0.02-45{,}410.27-4.54=10.70kg$$

Se hace lo mismo con los otros componentes, para obtener la masa total de lodos de la destilación (que es un residuo peligroso derivado de la destilación), que para este caso corresponde a 3,567kg. Las cantidades planteadas en el balance no necesariamente coinciden con un caso real de análisis de lodos, además parte de ellos son otras impurezas contenidas en la mezcla, mismas que para este ejemplo no se consideraron por simplicidad.

De esta operación se recuperaron 500,014.89kg como productos finales reutilizables los cuales contienen una masa total de 50.14kg de impurezas (otros solventes diferentes al de mayor abundancia), dando una masa total de productos de 500,564.95kg, si a la masa anterior se le suman las perdidas por manejo, por el venteo del condensador y en los lodos, se obtienen los 505,308kg de la mezcla original.

Para fines de reporte, el benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono son sustancias RETC y los 3 productos que los contienen rebasan el umbral de uso o manejo que es de 5,000kg (para los tres) por lo que en la tabla 1.2 se captura la masa total del “insumo” que es 45,414.81kg para el caso del benceno y la masa del benceno contenido en él, que es de 45,410.27kg en la 5.1, se hace lo mismo con el resto de los productos y los resultados están en la figura anterior. Los dos productos que no son sustancias RETC (heptano y ciclohexano) se reportan solo en la tabla 1.2.

Si se tiene la especiación de las impurezas de cada producto (no es el caso del ejemplo presente), también es conveniente que se capturen en la 5.1 para cerrar el balance, además el umbral de uso ya ha sido rebasado (tan solo por los productos puros al 99.99%), si no se tiene la especiación de dichas impurezas, se puede usar el apartado de observaciones para aclarar que el 0.01% restante de los productos obtenidos (y antes referidos) consiste en pequeñas cantidades “no determinadas” de los otros solventes.

Para el caso de que la empresa, por alguna razón, no utilice la masa completa de los destilados de la mezcla de solventes y el sobrante se comercialice, la cantidad correspondiente se debe de reportar como producto en la tabla 1.3 y si éste contiene más de 5,000kg de una sustancia RETC también se reporta ésta en la 5.1.

En el reporte de la misma COA (misma empresa y año de reporte) debe de estar reportada la mezcla de solventes original (residuo original), en la tabla 4.1 debe de estar registrado el RP original puesto que se generó en la misma instalación, con una modalidad de manejo RS1 (destilación de solventes y compuestos), en la tabla 4.2 puesto que se guardó en el almacén temporal.

En la tabla 4.3 debe de estar el manejo de la mezcla de solventes (residuo peligroso), en esta última la misma empresa se coloca como generadora, dejando el espacio del transportista en blanco y en el "No de autorización" ubicado en la parte superior (no en la columna) se anota el número de oficio de la SEMARNAT que avala o reconoce dicha operación.

En la tabla 5.4.1 se debe de reportar la actividad que se realiza para disminuir las emisiones y transferencias, que en este caso es el reciclaje de un RP (mediante un tratamiento de separación física, concretamente una destilación fraccionada).

En la tabla 5.4.2 debe de estar la referencia sobre la disminución de las emisiones de solventes puesto que el tratamiento y reciclaje realizado por la empresa generadora es una forma de abatir la contaminación. (RS1, destilación).

Nótese que la masa de mezcla de solventes (RP original) y de sus componentes particulares, esta reportada en una parte de la COA como residuo peligroso (tablas 4.1, 4.2, 4.3, 5.2, 5.4.2) y como insumo y/o como producto (tablas 1.2 y/o 1.3, 5.1), la masa del RP original es la misma que está en los productos y/o insumos, esto es debido a la estructura del formato de reporte de la COA (al programa o "software"), al hacerlo de este modo, la empresa que reporta se comunica de tal modo que la SEMARNAT puede obtener la información que necesita e interpretarla de forma adecuada.

Además de las consideraciones anteriores, no olvidar que los lodos de la destilación deben de estar de nuevo reportados como RP generado en la instalación, usando las tablas 4.1, 4.2 ya que para este caso se transfiere a una tratadora (supuesto del ejemplo), 5.2 ya que contiene sustancias RETC y la suma total de las sustancias RETC manejadas en la empresa del ejemplo supera el umbral de emisión.

Nota legal. Para este caso, el de una empresa del sector sea generadora de residuos peligrosos y que a la vez los trate para recuperar un producto que se utiliza en la misma planta, es necesario hacer llegar a la SEMARNAT un informe técnico en donde la empresa le específica a la SEMARNAT que proceso se lleva a cabo para lograrlo, esto con fundamento en el Artículo 57 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos.

Nota técnico legal. Para los casos en los que un material obtenido de un proceso de transformación que no sea el buscado (un subproducto) que esté clasificado como RP por la NOM-052-2005, en cualquiera de sus listados, integrados en la tabla 4.1a de la COA o en la tabla 4.1b o 4.1c de la misma, tendrán que manejarse como RPs para fines legales, de manejo y de reporte de la COA. Para el ejemplo anterior, el

residuo original, descrito como una mezcla de solventes, está clasificado como S2 en la tabla 4.1c por eso es que se tiene que manejar como un RP que es tratado y reaprovechado en la planta.

En el caso de que el subproducto obtenido NO hubiera sido clasificado por la ley como RP (tablas 4.1a, 4.1b y 4.1c) y la empresa no lo hubiera considerado tampoco como tal (previo análisis y caracterización) entonces no se le hubiera tenido que reportar en la COA como RP que fue tratado por destilación para regenerar los solventes "puros" que se utilizan como insumos o productos (si es que se comercializan por alguna razón), se le hubiera considerado como un subproducto o un residuo de manejo, según sea el caso.

Ejemplo 2.3-5. Estimación de emisiones de fibras de asbesto en la fabricación de autopartes que las incluyen a partir del balance de materiales

Para el cálculo de la cantidad de fibras de asbesto liberadas durante la fabricación de ciertas autopartes, muchas veces se recurre a los balances de materia, partiendo de la información de compras e inventario, junto con la especificación del producto y el conocimiento del proceso productivo. Supóngase que una cierta empresa del sector elabora autopartes usando asbesto (y otros materiales) presenta la siguiente información mostrada en la figura siguiente.

DATOS del proceso			DATOS del almacén y compras	
Peso de la pieza	0.251	kg	Asbesto utilizado (inventarios)	88.53 ton
Contenido de asbesto	0.331	fracción en peso	Asbesto contenido en colectores	5.11 ton
número de piezas hechas	1,000,000	unidades	Efectividad de los colectores	93.75%
Asbesto incluido en piezas	83.08	ton		
Asbesto emitido como PST	0.340	ton		

Figura 31. Imagen de la hoja de cálculo con la información necesaria para el balance de materiales empleado para la estimación de las emisiones de asbestos

La empresa puede conocer, mediante un balance de inventarios, cuanto asbesto consumió durante el año de reporte, de las piezas fabricadas, se sabe el contenido en peso de las fibras de asbesto en la pasta ya hecha, así como el peso de cada pieza (final) y de los ingenieros del proceso productivo, se puede obtener o estimar (según el caso) la cantidad de de polvo de asbesto presente en los colectores.

Con el peso promedio de cada pieza, la fracción en peso de fibras de asbesto contenidas y el número de unidades fabricadas, se puede calcular la masa de asbesto total efectivamente integrada a la pieza, es decir:

$$(0.251\text{kg})\left(\frac{1\text{ton}}{1{,}000\text{kg}}\right)(0.331)(1000{,}000) = 83.08\text{ton}$$

Para obtener la cantidad de asbestos liberados al medio ambiente, se procede a

hacer la resta del total de asbestos consumidos, menos los presentes en las piezas y los capturados en el sistema de control. La operación y el resultado es el siguiente:

$$\text{Emision de PST de asbeso} = 88.53\text{ton} - 83.08\text{ton} - 5.11\text{ton} = 0.340\ \text{ton}$$

Modelo matemático

Este tipo de metodologías de cálculo incluyen una comprensión más a detalle del proceso productivo, expresada en forma de ecuaciones, inecuaciones, matrices, etc. mediante las cuales se pueden hacer estimaciones y predicciones razonablemente buenas.

En el modelo matemático puede incluir la cinética de reacciones químicas, los fenómenos de transporte propios de cada etapa, balances de materia y energía, las características de cada equipo en particular etc. más una estrategia de solución (métodos numéricos y/o analíticos) para extraer información útil del modelo, por lo general, todo se incluye en un software que mediante una interface pide al usuario información del mismo proceso para estimar otro aspecto de él.

Algunos ejemplos de estos paquetes de cómputo disponibles para cálculos de ingeniería (particularmente ingeniería química y de generación de energía) son:

APMonitor Modeling Language, ASCEND, Aspen Plus, Aspen HYSYS, Aspen Custom Modeler by Aspen Technology, ASSETT, D-SPICE and K-Spice by Kongsberg Oil & Gas Technologies AS, CADSIM Plus by Aurel Systems Inc., CHEMCAD by Chemstations, COCO simulator, COMSOL Multiphysics, Design II for Windows by WinSim Inc., Distillation Expert Trainer, DWSIM (open-source), EcosimPro EMSO, the Environment for Modelling, Simulation and Optimisation from the ALSOC Project, Dymola FlowManager™ by FMC Technologies, GIBBSimgPROMS by PSE Ltd, INDISS by RSI, ICAS: Integrated Computer Aided System developed by CAPEC, IDEAS by Andritz Automation, ISE Simulator by VRTech Jacobian LIBPF, the C^{++} LIBrary for Process Flowsheeting, Mobatec Modeller by Mobatec, OLGA by SPT Group, Omegaland y Yokogawa, OpenModelica, PIPE-FLO Professional by Engineered Software, Inc., PottersWheel Matlab toolbox to calibrate parameters in chemical reaction networks, Prode Sim Properties, ProSimulator by Sim Infosystems, ProSimPlus by ProSim, Petro-SIM, PETROX, ProMax & TSWEET and PROSIM by Bryan Research & Engineering, SimCreate by TSC Simulation, Simulis by ProSim SPEEDUP by Roger W.H. Sargent and students, SolidSim - flowsheet simulation of solids processes by SolidSim Engineering GmbH, SuperPro Designer by IntelligenSysCAD System7 by Epcon International, UniSim Design & Shadow Plant by Honeywell, Usim Pac by Caspeo, VMGSim by Virtual Materials Group entre otros.

Cálculos de ingeniería

Éstos son todos aquellos que se hacen, con fundamento en el conocimiento del proceso mismo (empírico y teórico) para hacer una estimación específica, pueden

incluir consideraciones y suposiciones muy particulares para el caso (deben estar fundamentadas).

Ejemplo 2.3-6a. Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido)

En muchos sectores industriales se manejan hidrocarburos, como combustibles, insumos, solventes y materias primas. Estos compuestos, muy útiles al hombre cuando están contenidos en procesos industriales y aplicaciones específicas, se convierten en contaminantes al ser liberados. En el manejo de hidorcarburos es común tener corrientes que son constituidas por componentes puros (o relativamente puros como el gas natural, usado como combustible) y otras que llevan una gran cantidad de componentes (combustibles líquidos, solventes, reactivos químicos por ejemplo), para estimar la masa total de emisiones (TOCs, COVs, etc.) en ocasiones es necesario determinar qué y cuanto de cada componente es emitido.

Para lograrlo, es necesario hacer consideraciones particulares para cada caso, ya que el mecanismo y condiciones particulares que generan la emisión pueden variar, por ejemplo, si se tiene una corriente en fase gaseosa (gas o vapor), con diversos hidrocarburos en ella, la especiación de ellos será según la fracción en masa de cada uno de ellos, supóngase que se tiene una corriente de gas natural con la siguiente composición.

Recuadro 13. Composición del gas natural en fracción masa para la especiación de emisiones iguales a la composición del fluido manejado

Componente	**Fracción en masa**
Metano	0.95
Etano	0.04
CO_2	.01

Y que la emisión total de compuestos orgánicos totales (TOCs) generada en fuentes todas las fuentes (bridas, válvulas, sellos, etc.) fue de 8,240kg/año usando los factores de emisión de la USEPA para estimar emisiones fugitivas en la industria de manufactura de químicos orgánicos sintéticos.

Para estimar la emisión de metano se procede como ya se explicó:

$$E_{CH4} = E_{TOC}\left(\frac{f_{CH4}}{f_{TOC}}\right) = \left(8{,}240\,\frac{kg}{año}\right)\left(\frac{0.95}{0.99}\right) = 7{,}907.07\,\frac{kg}{año}$$

Suponiendo que no haya otra emisión de metano en la instalación, los 8,240kg emitidos en el año de reporte se deben de reportar en la tabla 2.3 de la COA, si hubiera otras fuentes de emisiones, estas se tendrían que sumar y si el total fuera mayor a 100,000kg/año entonces se reporta en la tabla 5.2 por ser una sustancia RETC.

Para el caso del CO_2 contenido (llamado “asociado”) se hace lo mismo, la contribución a la emisión total proveniente de esta línea es:

$$E_{CO2} = \left(\frac{E_{TOC}}{f_{TOC}}\right) f_{CO2} = \left(\frac{8{,}240 \text{kg/año}}{0.99}\right) 0.01 = 82.23 \frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

Esta contribución se evalúa de igual forma que el metano ya que también es una sustancia RETC (umbral de emisión de 100,000kg), es decir, se suma con la de otras fuentes como otras líneas con CO_2 asociado, de quemadores, calentadores, calderas, otros procesos que lo generen y emitan etc.

Esta suposición también se puede aplicar a sustancias líquidas que tienen volatilidades muy similares.

Ejemplo 2.3-6b. Estimación de emisiones por especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido)

Continuando con el ejemplo anterior, si el mecanismo físico que genera la emisión es aquel en donde el líquido contenido en una corriente es constituido por componentes con volatilidades diferentes primero sufre una separación súbita de fases (flashes) el vapor que sale contendrá una fracción mayor de componentes ligeros.

Para ejemplificar la estimación partiendo del escenario anterior, supóngase que tiene una corriente de hidrocarburos (como los solventes usados en ejemplos anteriores) con la siguiente composición:

Componente	x (frac peso liq)
Benceno	0.12
Tolueno	0.18
Etil Benceno	0.1
Estireno	0.59
heptano	0.01
Total	1

Figura 32. Imagen de la hoja de cálculo con la información de la composición de la mezcla de solventes usada en el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Para poder realizar los cálculos se necesita información adicional, como las constantes de la ecuación de Antoine para obtener la presión de vapor y el peso molecular y el umbral de emisión de sustancias RETC, estos valores se muestran a continuación.

	Antoine para Po			Más información utilizada				
	A	B	C	C	H	Cl	PM	Um kg/año
Benceno	9.28069	2788.507	-52.36	6	6	0	78.00	1000
Tolueno	9.3905	3094.543	-53.773	7	8	0	92.00	N.A.
Etil Benceno	9.39937	3279.468	-59.944	8	10	0	106.00	N.A.
Estireno	9.32315	3269.671	-67.15	8	8	0	104.00	1000
heptano	9.27321	2919.943	-56.25	7	16	0	100.00	N.A.

Figura 33. Imagen de la hoja de cálculo con la información consultada para el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Los cálculos se realizan de la siguiente manera: Se calculan las fracciones mol (Xi) de todos los componentes en el líquido, empleando la fracción peso del mismo (xi), y que fue dada anteriormente, para el caso del benceno el cálculo es como sigue (i=1):

$$X_i = \frac{x_i(\frac{1}{PM_i})}{\sum_1^n x_i(\frac{1}{PM_i})} = \frac{0.12(\frac{1}{78})}{0.12\left(\frac{1}{78}\right) + 0.18\left(\frac{1}{92}\right) + 0.10\left(\frac{1}{106}\right) + 0.59\left(\frac{1}{104}\right) + 0.01(\frac{1}{100})} = 0.1506$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, después se calcula la presión de vapor (real) de cada componente con la ecuación de Antoine, las constantes correspondientes (A, B y C) al componente y la temperatura en grados kelvin (T) para el caso del benceno se tiene:

$$\mathrm{Pv_i} = 100\mathrm{e}^{\mathrm{A_i}-\mathrm{B_i}/(\mathrm{T}+\mathrm{C_i})} = 100\mathrm{e}^{9.28069-2788.507/(298+(-52.36))} = 12.6020\mathrm{kPa}$$

Para este ejemplo supóngase que 25ºC representa adecuadamente las condiciones de evaporación observados en la fuente, esta temperatura se tiene que determinar adecuadamente en un caso real.

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, con los resultados anteriores se calcula la presión parcial de cada componente para el caso del benceno el cálculo es:

$$\mathrm{Pp_i} = \mathrm{X_i Pv_i} = 0.1506 * 12.6020\mathrm{kPa} = 1.8986\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo para obtener las otras presiones parciales de los otros componentes para que al sumarlos se obtenga la presión de vapor de la mezcla (Pv_T), que es de 3.2338kPa. Ahora, suponiendo una mezcla ideal, las fracciones mol del gas corresponden a las fracciones de las diferentes presiones parciales respecto a la presión de vapor de la mezcla, para el caso del benceno el cálculo es:

$$Y_i = \frac{Pp_i}{Pv_T} = \frac{1.8986kPa}{3.2338kPa} = 0.5871$$

Se hace lo mismo para el resto de los componentes. Para calcular el peso molecular promedio (PM_{pro} de la mezcla (el vapor), se suman los productos de la multiplicación del peso molecular de cada componente por la fracción mol en el vapor de este mismo, el resultado es 86.0589.

Si la emisión total anual de toda la línea que maneja la corriente del ejemplo es de 1803kg/año (supuesta para este ejemplo), calculada a partir de algún otro método de estimación de COVs totales (como los explicados en otros ejemplos), entonces la cantidad de moles se obtiene al dividir esta cantidad entre el PM_{pro} antes calculado, siendo el resultado de 86.0589, finalmente para estimar la emisión por componente se multiplica la fracción mol del gas por el PM de la especie por la emisión total en kgmol, para el caso del benceno es:

$$E_{ben} = f_i PM_i E_{TOT} = (0.5871)(78)\left(20.95\frac{\text{kgmol}}{\text{año}}\right) = 959.44\frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

Los cálculos anteriormente referidos se pueden hacer con facilidad en una hoja de cálculo como la que se presenta a continuación, en ella se aprecian todos los resultados.

Componente	x (frac peso liq)	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM avg	Em (kg/año)
Benceno	0.12	0.150660344	12.6020	1.8986	0.5871	45.7949	959.44
Tolueno	0.18	0.191600655	3.7618	0.7208	0.2229	20.5054	429.60
Etil Benceno	0.1	0.09238606	1.2567	0.1161	0.0359	3.8057	79.73
Estireno	0.59	0.555560019	0.7903	0.4391	0.1358	14.1209	295.84
heptano	0.01	0.009792922	6.0498	0.0592	0.0183	1.8320	38.38
Total	1	1	24.4606	3.2338	1.0000	86.0589	1,803.00
	COVs tot =	1,803.00	Kg/año derivados solamente del manejo				
	COVs tot =	20.95	kgmol/año				

Figura 34. Imagen de la hoja de cálculo usada para resolver el cálculo de estimaciones de emisiones fugitivas con composición diferente a la del fluido de la línea origen

Ahora se compara la emisión de benceno y estireno con el umbral de emisión, (1,000kg/año), suponiendo que esta sea la única fuente de estos contaminantes y no se alcanza a rebasar éste, se reportan en la tabla 2.3 en “otros”.

Nótese como la fracción mol de benceno en el gas es significativamente mayor que la correspondiente en el líquido, mientras que el caso del estireno es contrario, en estos casos es evidente que no se puede suponer que la concentración de la corriente que maneja la fuente es igual a la emisión de hidrocarburos emitidos a la atmósfera.

Ejemplo 2.3-3c. Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla

de solventes usados

Continuando con el caso planteado en el ejemplo 2.3-3a. Para calcular las pérdidas por manejo de 600,000L de una mezcla de solventes utilizados, se parte de la siguiente información.

Q=	600,000.00 L	
Componente	**x (frac peso liq)**	**componente**
1	0.09	Benceno
2	0.11	Cloroformo
3	0.05	Tetracloruro de carbono
4	0.07	Ciclohexano
5	0.68	heptano
Total	1	
Temp	298 K	

Figura 35. Imagen de la hoja de cálculo con la información de composición de una mezcla de solventes cuyo manejo genera emisiones de COVs

Para poder realizar estos cálculos, adicionalmente se ha buscado información adicional, ésta se aprecia en la figura siguiente.

	Antoine			
	A	**B**	**C**	**PM**
Benceno	9.28069	2788.507	-52.36	78.00
Cloroformo	9.27523	2677.976	-45.75	119.36
Tetracloruro de carbono	9.34574	2860	-43.15	153.81
Ciclohexano	9.14099	2771.221	-50.287	84.00
heptano	9.27321	2919.943	-56.25	100.00

Figura 36. Imagen de la hoja de cálculo con la información consultada para el cálculo de emisiones por manejo de mezcla de solvente

Esta información consta de las constantes de la ecuación de Antoine para el cálculo de la presión de vapor y el peso molecular de cada componente.

A continuación se detalla la secuencia de cálculos tomando como ejemplo el benceno, considerado para este ejemplo como el componente número 1.

Se calculan las fracciones mol (Xi) de todos los componentes en el líquido, empleando la fracción peso del mismo (xi), y que fue dada anteriormente, para el caso del benceno el cálculo es como sigue (i=1):

$$X_i = \frac{x_i(\frac{1}{PM_i})}{\sum_1^n x_i(\frac{1}{PM_i})} = \frac{0.09(\frac{1}{78})}{0.09\left(\frac{1}{78}\right) + 0.11\left(\frac{1}{119.36}\right) + 0.05\left(\frac{1}{153.81}\right) + 0.07\left(\frac{1}{84}\right) + 0.68(\frac{1}{100})} = 0.1150$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, después se calcula la presión de vapor (real) de cada componente con la ecuación de Antoine, las constantes correspondientes (A, B y C) al componente y la temperatura en grados kelvin (T) para el caso del benceno se tiene:

$$\mathrm{Pv_i} = 100\mathrm{e}^{\mathrm{A_i}-\mathrm{B_i}/(\mathrm{T}+\mathrm{C_i})} = 100\mathrm{e}^{9.28069-2788.507/(298+(-52.36))} = 12.6020\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, con los resultados anteriores se calcula la presión parcial de cada componente, usando la ley de Raoult, para el caso del benceno el cálculo es:

$$\mathrm{Pp_i} = \mathrm{X_i Pv_i} = 0.1150 * 12.6020\mathrm{kPa} = 1.4492\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo para obtener las otras presiones parciales de los otros componentes para que al sumarlos se obtenga la presión de vapor de la mezcla (Pv_T), que es de 9.5207kPa. Ahora, suponiendo una mezcla ideal, las fracciones mol del gas corresponden a las fracciones de las diferentes presiones parciales respecto a la presión de vapor de la mezcla, para el caso del benceno el cálculo es:

$$Y_i = \frac{Pp_i}{Pv_T} = \frac{1.4492kPa}{9.5207kPa} = 0.1522$$

Se hace lo mismo para el resto de los componentes. Para calcular el peso molecular promedio (PM_{pro} de la mezcla (el vapor), se suman los productos de la multiplicación del peso molecular de cada componente por la fracción mol en el vapor de este mismo, el resultado es 102.536.

Ya con todos los datos previamente calculados, se estima la emisión total por el manejo del solvente, se recurre a la siguiente ecuación:

$$COVs = \frac{S(0.1203)Pv_T PM_{pro} Q}{T} = \frac{(1.45)(0.1203)(9.5207)(102.536)(600kL)}{298} = 342.86kg/año$$

En donde “S” es un factor de emisión obtenido para el tipo de operación de carga de la mezcla de solventes obtenido del manual técnico de estimación de emisiones para reciclado de solventes del “National Pollution Inventory” de Australia. (NPI, 2010). (Para este caso 1.45 para servicio normal de carga con chapoteo del manual técnico de estimación de emisiones para manejo de solventes). 0.1203 es un factor de conversión de unidades que incluye “kgmol*K/(kPa*1000L)”, la presión de vapor de la mezcla en kPa, el peso molecular promedio de los vapores en kg/kgmol y la carga del líquido (mezcla) en miles de litros.

Los resultados se condensan en la siguiente hoja de cálculo, en donde además se hicieron de forma automática dada la facilidad que proporciona este instrumento para de esta forma de estimación de emisiones.

Componente	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM avg	Em (kg/año)
1	0.114995349	12.6020	1.4492	0.1522	11.8725	52.19
2	0.09184873	26.1551	2.4023	0.2523	30.1170	86.51
3	0.032397802	15.3118	0.4961	0.0521	8.0142	17.86
4	0.083052196	12.9221	1.0732	0.1127	9.4687	38.65
5	0.677705923	6.0498	4.1000	0.4306	43.0637	147.65
Total		73.0407	9.5207	1.0000	102.5360	342.86

Figura 37. Imagen de la hoja de cálculo usada para resolver la estimación de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados

El uso del factor de emisión para la operación de carga evita tener que calcular coeficientes de transferencia de materia. En un ejemplo posterior se trabaja con éstos para dejar claro su uso en este tipo de cálculos.

Para este ejemplo, todas las emisiones se reportan en la tabla 2.3 ya que se generaron en la empresa y porque no se alcanza el umbral de emisión de las sustancias RETC (benceno, tetracloruro de carbono y cloroformo) que es de 1000kg/año, puesto que se tiene la especiación de los contaminantes se deben de reportar en otros.

Ejemplo 2.3-7. Cálculo de emisiones de un solvente mediante la estimación del coeficiente de transferencia de materia

En la industria en general, el uso de diversos compuestos químicos como solventes, insumos o materia prima es común. La estimación de factores de emisión es relativamente simple en comparación con el uso de modelos matemáticos que describen los fenómenos involucrados en la emisión del contaminante, en este caso, a la atmósfera, ya que requiere de más información y más detalle. Sin embargo, son capaces de proveer un estimado basado en las condiciones específicas del sitio y por ende, más preciso y exacto.

Para este ejemplo supóngase que se tiene, en alguna empresa del sector, un recipiente en donde hay contenido metanol, con una superficie expuesta de 0.35m^2 a 296K y con un viento de 6.2km/h. Además se conoce la presión de vapor del metano, equivalente a 13.16kPa.

El cálculo del coeficiente de transferencia de masa entre la fase líquida y la gaseosa se hace usando la siguiente ecuación, proporcionada por el Manual Técnico de Estimación de Emisiones (para la manufactura de explosivos en este caso) publicado por el Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010).

$$K_{CH4} = \frac{0.00438(0.62138V_v)^{0.78}(18/PM_{CH4})^{1/3}}{3.2808}$$

Donde la K representa el coeficiente de transferencia de masa (en m/s), la "V" es velocidad, PM el peso molecular. Los subíndices especifican a que corresponde el valor de la variable. "CH_4" indica la especie, en este caso, metano, la "v" es viento (V_v es velocidad del viento promedio), "Tan" el tanque. La ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$K_{CH4} = \frac{0.00438\left(0.62138\left(6.2\frac{km}{h}\right)\right)^{0.78}\left(18/\left(\frac{32kg}{kgmol}\right)\right)^{1/3}}{3.2808} = 0.0032\frac{m}{s}$$

Ahora, se calcula la tasa de evaporación (emisión) del compuesto usando la siguiente ecuación:

$$\mathrm{E_{CH4}} = \frac{\mathrm{PM_{CH4}K_{CH4}A_{Tan}Pv_{CH4}}}{\mathrm{RT}} = \frac{\left(32\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{kgmol}}\right)\left(0.0032\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right)(0.35\mathrm{m^2})(13.16\mathrm{kPa})}{\left(8.314\frac{\mathrm{kPam^3}}{\mathrm{kgmolK}}\right)(296\mathrm{K})} = 1.89\mathrm{X}10^{-4}\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}}$$

Si se operó 8,000h en el año de reporte, entonces se emitieron 5,443.1552kg/año de metanol, que en este caso se reporta en la tabla 2.3 de la COA en "otros".

REGISTRO DE DESCARGAS (EMISIONES) A CUERPOS DE AGUA Y TRANSFERENCIAS DE CONTAMINANTES EN EL AGUA

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta Sección se reporta el consumo o aprovechamiento de agua y los contaminantes que se emiten o transfieren a ésta. Los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Cálculo del volumen de aprovechamiento de agua de proceso y de servicios auxiliares,
- Determinación de puntos de descarga de agua residual de todo el establecimiento,
- Identificación del destino del agua residual,
- Determinaciones de los volúmenes de todos los puntos de descarga,
- Identificación de los parámetros que se miden, y los que se deben medir, en cada descarga,
- Cálculo de las emisiones y transferencias anuales de contaminantes de las descargas de aguas residuales.

Notas

1. Para el caso de descargas de aguas de desecho al alcantarillado municipal, el reporte se hace para la entidad federativa correspondiente, cuando dicha entidad federativa recopile o solicite esta información, de no ser así, se tiene que hacer el reporte a la federación.
2. Para las empresas que captan agua de lluvia y la utilicen, deberán de manifestarlo en la tabla 3.1 como “otra” fuente de extracción para ser considerado en el balance de aguas de la empresa.
3. Si el agua de lluvia captada se mezcla con algún material contaminante o con corrientes de agua de desecho y/o con aguas de proceso, se deberá incluir en el balance del agua y reportarse la descarga en la tabla 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3.

Para elaborar esta sección la información requerida se puede obtener de los siguientes documentos:

Recuadro E. Información requerida para reportar la Sección III de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 3.1. Aprovechamiento	
Información que se solicita: fuentes de extracción de agua, número de título de concesión o asignación, región hidrológica, aprovechamiento anual	
Documentos de soporte y referencias: título de concesión o asignación de la fuente de extracción o abastecimiento de agua (CNA-01-003, CNA-01-008 o CNA-01-010),Contrato de abastecimiento de agua con el municipio o la delegación, recibo/factura del servicio de abastecimiento de agua.	
• Elección incorrecta de la región hidrológica	**Ejemplo 3.1** Registro y cálculo de consumos de agua

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
de acuerdo a la ubicación del establecimiento • Selección errónea de unidades	
Tabla 3.2.1. Descargas a bienes nacionales (emisión) y al alcantarillado (transferencias)	
Información que se solicita: tipo de descarga número de la descarga, procedencia de la descarga, destino de la descarga, nombre del cuerpo receptor de agua nacional, región hidrológica, tratamiento anual dentro del establecimiento	
Documentos de soporte y referencias: para emisión (descarga a cuerpo de aguas nacionales): permiso de descarga de aguas residuales (CNA-01-001), condiciones de descarga, gastos volumétricos de agua tratada; para transferencia (descarga al alcantarillado), permiso de descarga, gastos volumétricos de agua tratada.	
Reporte de descargas al alcantarillado como emisión, siendo estas transferencias	**Ejemplo 3.2.1.** Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua
Tabla 3.2.2. Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Información que se solicita: volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Documentos de soporte y referencias: Gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales sólo cuando se descarga a aguas nacionales	
• El volumen total de descarga no corresponde a la suma de descargas consideradas como emisiones • Descargas reportadas en unidades diferentes a metros cúbicos, lo que magnifica el valor de la descarga	**Ver abajo en este recuadro, la información para la tabla 3.2.3 de la COA**
Tabla 3.2.3. Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales	
Información que se solicita: parámetro, volumen, concentración y emisión de cada descarga emisión total anual	
Documentos de soporte y referencias: de descargas que se emiten; reportes trimestrales que incluyen gastos volumétricos, estudios de monitoreos de las aguas residuales, presentados a la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales. De descargas que se transfieren: declaraciones trimestrales y anuales que presentan en las oficinas autorizadas por la Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP), monitoreos de descargas de aguas residuales, gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales.	
• El valor de la descarga no corresponde a las unidades de volumen (litros/año), concentración de cada contaminante (mg/litro) y emisión de cada contaminante (mg/año) • Omisión del reporte de parámetros normados para algunas descargas reportadas en la tabla 3.2.1 • Confusión en el reporte entre concentración y emisión • Error en el cálculo de emisión para cada contaminante • No se suman las emisiones de cada contaminante de todas las descargas, para obtener la emisión total anual • Cálculo incorrecto en la conversión de unidades al momento de reportar la emisión total anual	**Metodología general 3.2.2** para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Criterios para el reporte** de contaminantes en descargas de agua residuales cuando se tienen valores por debajo del límite de detección **Algoritmo 3.2.3-1.** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Ejemplo 3.2.3-1a.** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Figura 35** Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales. (parámetros de la NOM-002-SEMARNAT-1996) **Figura 36.** Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas.

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	Ejemplo 3.2.3-1b. Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la concentración de cada uno **Ejemplo 3.2.3-2.** Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

Metodologías y memorias de cálculo

Tabla 3.1. Aprovechamiento o uso de agua

En esta tabla se tiene que incluir cuánta agua se tomó de cada fuente (pozos, red de agua, etc.). Para obtener este dato, por lo general es suficiente con sumar los consumos parciales cuidando las unidades. Se sugiere llevar una hoja de cálculo en donde se pueda registrar adecuadamente el agua que se consume por tipo de fuente, de preferencia en metros cúbicos.

Ejemplo 3.1. Registro y cálculo de consumos de agua

Para una empresa del sector, se calcula el consumo de agua partiendo de los pagos de los consumos tomados de la red de suministro, los volúmenes de extracción de agua subterránea y superficial, la siguiente figura resume la información de la empresa.

Período de tiempo	Superficial m3	Subterránea m3	Red m3
enero	1,363		246
febrero	1,556		281
marzo	1,473		285
1er trimestre	4,392	0	812
2do trimestre	3,465	16,721	865
3er trimestre	3,753	13,422	722
4to trimestre	3,442	14,234	852
Totales	15,052.00	44,377.00	4,063.00

Figura 38. Imagen de la hoja de cálculo usada para recopilar la información de consumos de agua del ejemplo de cálculo de éstos. El resultado es la suma en cada caso.

Nota: La fila del 1er trimestre es la suma de los consumos por meses, se presenta así porque en algunos casos se tienen notas, facturas, permisos o mediciones de consumos por meses.

Para los datos en litros se hizo la conversión a metros cúbicos (dividir entre 1,000), y el resto fue sumar cada consumo.

Apartado 3.2. Descarga de aguas residuales

Tabla 3.2.1. Descarga a cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales (emisión) y alcantarillado (transferencia)

En la presente, se debe capturar la información que permita identificar en donde se realizan las descargas de agua residual, y en función de esto, definir si se trata de emisiones (cuando se envían a aguas o bienes nacionales) y/o transferencias (cuando se envían al alcantarillado); así como el tipo de tratamiento recibido y la cantidad de agua tratada dentro del establecimiento.

Para calcular las cantidades a reportar, la metodología más usada es la de registrar y sumar los volúmenes de agua tratada a lo largo del tiempo (un periodo anual de actividades), apoyándose en documentos y mediciones sobre las mismas.

Ejemplo 3.2.1. Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua

Partiendo de la información de pago de derechos de descargas de aguas residuales que se emiten (para riego) de una empresa del sector, de las descargas a un cuerpo superficial y del medidor de descargas de aguas residuales que se transfieren (al alcantarillado), se construyó la siguiente hoja de cálculo que se aprecia en la siguiente figura.

Agua para Riego

Trimestre	1ero	2do	3ero	4to	Total anual
Descarga (m^3)	152	201	110	114	577

Agua descargada a un cuerpo superficial de agua

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	130	134	121	98	77	88
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	143	155	67	75	113	131
Tota	1,332					

Agua descargada a las alcantarillas

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	119	101	88	73	64	69
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	77	80	45	65	70	75
Tota	926					

Figura 39. Imagen de la hoja de cálculo usada para el cálculo de los volúmenes de descargas de agua

Los totales corresponden a la suma de las descargas y transferencias de cada

periodo de tiempo, se cuidó que los datos ingresados en la hoja cálculo tuvieran las mismas unidades.

Tabla 3.2.2. Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales

Tabla 3.2.3. Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales

En estas tablas, se tiene que capturar la información que identifica los volúmenes de las descargas y contaminantes presentes en las descargas de agua residual, los cuales se emiten (a aguas o bienes nacionales) o se transfieren (al alcantarillado).

Para obtener el requerimiento de la tabla 3.2.2, el volumen total anual de descargas debe de corresponder a la suma los volúmenes de agua residual, pero sólo de las descargas que se vertieron en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales en un periodo anual de actividades, para ello, los documentos y mediciones sobre las mismas, son la fuente principal de información.

Para poder obtener el volumen de cada descarga, requerido por la tabla 3.2.3 se tienen que estimar básicamente igual que para la tabla 3.2.1. Para poder calcular la emisión o transferencia de contaminantes presentes en el agua, hay que considerar que éstas podrían reportarse en la tabla 5.2 por lo que se debe de hacer la misma consideración que se expuso para la tabla 2.3, misma que se muestra a continuación.

Metodología general 3.2.2 para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Dada la estructura de la COA es importante saber en donde reportar la información, esta metodología es básicamente la misma que la 2.3, se sugiere revisarla junto con la 5.2 para tener más claridad sobre este importante aspecto del reporte de la COA.

El resto de los algoritmos y ejemplos presentes para esta tabla, apoyan en la elaboración de los cálculos que es necesario hacer antes de evaluar en dónde reportar la información.

Por lo general, en el cálculo de emisiones y transferencia de contaminantes presentes en el agua, se parte de mediciones directas, mismas que en ocasiones reportan valores por debajo del límite de detección (del método analítico de laboratorio), por lo que la SEMARNAT ha establecido criterios al respecto, mostrados a continuación. Posteriormente se muestran los ejemplos y algoritmos de cálculo relacionados con la medición directa, aunque también pueden hacerse por cualquier otra metodología (modelos matemáticos, balance de materia, factores de emisión, etc.) siempre y cuando esté justificado.

Criterios para el reporte de contaminantes en descargas de agua residuales

cuando se tienen valores por debajo del límite de detección

Para estimar las emisiones al agua de contaminantes que presentan valores por debajo del límite de detección en los monitoreos realizados, el establecimiento debe usar un juicio razonable sobre la presencia y cantidad de contaminante, basado en la mejor información disponible. Una señal de que la cantidad de químico está por debajo del límite de detección no es equivalente a afirmar que el producto químico no está presente.

Se consideran los siguientes criterios para el reporte de contaminantes en descargas de aguas residuales:

a) Si todos los monitoreos para una sustancia química están por debajo del límite de detección y sin embargo se tiene conocimiento de que el químico está presente, esto es cuando el establecimiento tiene dentro de sus insumos la sustancia de referencia o esta se produce o maneja dentro del proceso, deberá emplearse y reportarse una concentración equivalente a la mitad del límite de detección.

b) Si todos los monitoreos para una sustancia química reportan un valor por debajo del límite de detección del método analítico y no existe ninguna posible fuente de la sustancia química en el proceso, se podrá emplear un valor de cero para el reporte y estimación de las emisiones.

c) Si un establecimiento genera una descarga de agua residual, la cual a su vez proviene de una corriente de alimentación al establecimiento y de acuerdo a los muestreos realizados por un laboratorio acreditado esta alimentación contiene de fondo una concentración de un contaminante. El establecimiento sujeto a reporte de la COA deberá estimar y reportar las emisiones considerando la contribución del contaminante generada por sus operaciones. El establecimiento deberá presentar los resultados de los monitoreos en formato impreso ante la SEMARNAT en conjunto con su COA, así como las memorias de cálculo empleadas en la estimación de las emisiones.

d) Si los monitoreos de una descarga de agua residual cuentan con al menos un valor de concentración por encima del límite de detección para el contaminante a reportar. En el cálculo del valor promedio de la concentración del contaminantes, deberá considerarse para los valores que se reportaron por debajo del límite de detección un valor de concentración equivalente al límite de detección y para los valores por encima del límite de detección deberá emplearse el valor numérico reportado en el monitoreo.

Algoritmo 3.2.3-1. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Dado que las normas en materia de agua piden una serie de parámetros ya incluidos en la COA, cada empresa tendrá que tomar muestras de sus descargas

(transferencias o emisiones), para hacer determinaciones de cada parámetro (que aplique a su caso), ya que la concentración a reportar en la COA debe ser el promedio aritmético de las concentraciones determinadas en el período de reporte. Este algoritmo, corresponde al cálculo de un promedio aritmético común (igual que el usado para el requerimiento de tabla 2.2).

Esta metodología corresponde a un promedio aritmético común:

1. Tomar la información del laboratorio o estudio de aguas residuales de la empresa, para auxiliarse en el cálculo, se puede utilizar una hoja de cálculo simple con los campos adecuados para la tabla 3.2.3.

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) solo pide el promedio (no los monitoreos), solo se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, cuidando que la información corresponda al punto reportado y que las unidades sean las mismas.

Ejemplo 3.2.3-1a. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 3.2.3 se parte de la información de los estudios de transferencias (para este caso). Supóngase una empresa del sector, cuenta con el siguiente análisis de laboratorio y éste es el adecuado para tomar la información.

Análisis de descargas de aguas

Dirección del laboratorio que las realizó

Nombre de la empresa que contrató al laboratorio para realizar los análisis de sus aguas residuales

Resumen de Resultados

Descarga	A 1	Maximos Permisibles NOM – 002
pH	7,34	DE 5,5 A 10,0
Temperatura (°C)	26,7	40°C
Conductividad (mmhos/cm)	1 223	N.A.
Materia Flotante	Ausencia	Ausente
Sólidos Sedimentables (ml/l)	0,6	7,5
Grasas y Aceites (mg/l)	26,13	75,0
Demanda Bioquímica de Oxígeno (mg/l)	163,47	150,0
Solidos Suspendidos Totales (mg/l)	80	125,0
Arsénico Total (mg/l)	<0,003 7	0,75
Cadmio Total (mg/l)	<0,009	0,75
Cianuro (mg/l)	<0,006	1,5
Cobre Total (mg/l)	0,073 5	15,0
Cromo Hexavalente (mg/l)	<0,031 8	0,75
Mercurio Total (mg/l)	<0,002 4	0,015
Níquel Total (mg/l)	<0,04	6,0
Plomo Total (mg/l)	<0,222	1,5
Zinc Total (mg/l)	0,678 4	9,0

Figura 40. Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales

En la presente se observa que se determinan las concentraciones de los parámetros pedidos por la NOM-002-SEMARNAT-1996.

La información presente en un estudio como éste, se ha concentrado en una hoja de cálculo que incluye las operaciones, misma que se muestra en la figura a continuación.

					Monitoreos					
Descarga	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad
A1	NOM-002	pH	5.5 a 10		7.34	7.55	6.81	7.33	7.2575	
A1	NOM-002	Conductividad	NA	mmhos/cm	1223	1211	1145		1193	mmhos/cm
A1	NOM-002	Temp	40	C	26.7	27	26.3		26.666667	C
A1	NOM-002	Materia Flot	Ausente	mg/l	0	0			0	mg/l
A1	NOM-002	Sólidos Sed	7.5	mg/l	0.6	0.2	0.3		0.3666667	mg/l
A1	NOM-002	Grasas y aceites	75	mg/l	26.13	24.8			25.465	mg/l
A1	NOM-002	DBO	150	mg/l	67.55	59.45			63.5	mg/l
A1	NOM-002	SST	125	mg/l	83	87	85		85	mg/l
A1	NOM-002	As total	0.75	mg/l	0.21	0.12	0.15	0.13	0.1525	mg/l

Figura 41. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas

Las operaciones son automáticas, para el caso del As total el promedio corresponde a (0.21+0.12+0.15+0.13)/4=0.1525mg/l.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de magnitud de los estudios reales.

Ejemplo 3.2.3-1b. Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la concentración

Una vez que se tienen las concentraciones promedio de cada contaminante o parámetro, se calcula la emisión de esa descarga en particular, para esto es necesario ingresar el volumen de dicha descarga en litros por año, (verificar que este sea correspondiente con el dato ingresado en la tabla 3.2.1) y multiplicarlo por la concentración en mg/L.

Una vez obtenida la emisión por cada descarga, se suman las contribuciones por parámetro o contaminante de todas las descargas para obtener la emisión total anual (al agua) de dicho contaminante.

Tomando la información del ejemplo anterior, la concentración del arsénico fue de 0.1525mg/L, si el flujo de la descarga en el año de reporte fue de 1,332m^3, la emisión de As de esa descarga fue de (0.1525mg/L)(1,332m^3/año)(1000L/m^3)=203,130mg emitidos al agua en el periodo correspondiente. Se hace lo mismo para el resto de los contaminantes.

Ahora supóngase que se tienen otras 2 descargas con volúmenes de 13,500m^3 y 30,000m^3 y con concentraciones promedio de As de 0.1223mg/L y 0.0755mg/L. El cálculo es igual para cada caso, siendo la emisión de cada una de estas descargas de 1,651,050mg/año y 2,265,000mg/año. Por lo tanto, la emisión total al agua de la empresa es la suma, que corresponde a 4,119,180mg/año. Puesto que se rebasa el umbral de emisión (de 1kg/año) para esta sustancia RETC, la emisión se debe de reportar en la tabla 5.2, en caso contrario se reporta en la tabla 3.2.3.

A través del software de la COA solo se necesita capturar el volumen por descarga y la concentración promedio por cada contaminante. Realizar el cálculo (de la emisión) por otro medio (una hoja de cálculo por ejemplo) es útil en caso de un parámetro RETC (por ejemplo metales y sus compuestos) para poder decidir si se reporta en esta tabla o en la 5.2, de igual forma como se hizo con aquellos contaminantes RETC de la tabla 2.3.

Balance de materiales

En muchas plantas, se puede dar el caso de tomar el agua para enfriar algún equipo y posteriormente, devolverla a la fuente con unos grados más de temperatura y probablemente con una concentración de contaminantes ligeramente diferente a la del agua de entrada, en parte por la adición de contaminantes durante el uso de esta agua y en otra por la disminución del volumen de ésta por alguna causa como pérdidas por evaporación.

Nota: el algoritmo general para realizar balances de materiales es el mismo que el mostrado para la tabla 2.3.

Ejemplo 3.2.3-2. Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

En una empresa del sector, se hizo un balance de materiales para determinar, a partir de los análisis de laboratorio del agua de entrada y de salida, la cantidad de contaminantes agregados durante su uso. En la siguiente figura, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con las concentraciones, los flujos y los cálculos ya realizados.

	Entrada		Salida			
	Vol (L/año)	6,345,675	Vol (L/año)	5,711,108		
Contaminante	Conc. mg/L	mg/año	Conc. mg/L	Emi mg/año	Diferencia	Umbral mg
Temp	20.00		28.00		8	
Grasas y aceites	0.000000	0	0.000018	103	103	
As total	0.430000	2,728,640	0.623301	3,559,738	831,097	1,000,000.00
Cd total	0.560000	3,553,578	0.657322	3,754,039	200,461	1,000,000.00
CN total	1.210000	7,678,267	1.387742	7,925,546	247,279	1,000,000.00
Cu total	3.550000	22,527,146	3.959794	22,614,810	87,664	1,000,000.00
Cr hexa	0.000550	3,490	0.000767	4,381	891	1,000,000.00
Hg total	0.000400	2,538	0.000512	2,926	388	1,000,000.00
Ni total	2.790000	17,704,433	3.119963	17,818,443	114,010	1,000,000.00
Pb total	0.880000	5,584,194	0.987217	5,638,100	53,906	1,000,000.00
Zn total	2.340000	14,848,880	2.612371	14,919,533	70,654	1,000,000.00

Figura 42. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para recopilación de información y para el cálculo del balance de materiales contaminantes presentes en

el agua

Las mediciones de las concentraciones a la entrada y salida provienen del laboratorio, los flujos de entrada y salida fueron determinados por cálculos de ingeniería que se hacen considerando lo siguiente: conociendo las características del equipo en donde se utilizó el agua de enfriamiento, se calcula la carga térmica transferida al agua y con la diferencia de temperaturas de ésta, se estima el volumen de agua de entrada, para el volumen del agua de salida se estima la cantidad de pérdidas por evaporación.

La estimación de la masa de cada contaminante es la multiplicación de los flujos por las concentraciones. Una vez que se tienen los resultados de la masa a la entrada y la salida, se restan (salida menos entrada) y se determina la cantidad de contaminantes “aportados” por el proceso. Si esta diferencia es mayor al umbral, la información se carga en la tabla 5.2, y no en la tabla 3.2.3, para este caso ningún contaminante se reporta en la tabla 5.2.

Nota 2: Las diferencias que se obtienen pueden deberse a pequeños aportes del proceso pero también al margen de error de los métodos de medición.

Nota 3: En un caso real, el balance tiene que ser tan complejo como se necesite, considerando las unidades, etapas, salidas y entradas propias de una instalación. Este ejemplo supone un uso simple del agua (tal vez una etapa de lavado o agua de enfriamiento de un solo paso).

Nota 4: Supóngase, solo para este ejemplo, que no existen estos mismos contaminantes en emisiones al aire, ni en residuos peligrosos, ni hubo operación anormal (paros, arranques, accidentes) que los generara (si no fuera el caso, entonces se tendrían que sumar al análisis estos datos para determinar en donde se reportarían, como lo indica la metodología 5.2 y 2.3 de este documento).

Cálculos de ingeniería

Éstos son todos aquellos que se hacen, con fundamento en el conocimiento del proceso mismo (empírico y teórico) para hacer una estimación específica, pueden incluir consideraciones y suposiciones muy particulares para el caso (deben estar fundamentadas).

REGISTRO DE LA GENERACIÓN, MANEJO Y TRANSFERENCIA DE RESIDUOS PELIGROSOS

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se reportan los Residuos Peligrosos Generados, su almacenamiento y manejo. Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Conocer cuáles son los residuos peligrosos que genera el establecimiento.
- Conocer la lista de residuos peligrosos registrados ante la SEMARNAT.
- Determinar si durante el año de reporte, se generaron nuevos residuos peligrosos.
- Calcular la cantidad de residuos generados y almacenados durante el año de reporte (bitácora del almacén temporal de residuos peligrosos).
- Calcular la transferencia de residuos peligrosos durante el año de reporte (manifiestos de entrega, transporte y recepción de residuos peligrosos).
- Conocer el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento.
- Para el caso de las empresas que utilizan los servicios de centros de acopio, conocer el nombre del segundo transportista (quien lleva los residuos del centro de acopio al destino final) y el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento.

Para la correcta elaboración de esta sección, es importante recordar que existen varias tablas presentes en el instructivo para la elaboración de la COA (en el programa de reporte se activan al seleccionar la identificación o clave del residuo en la sección IV de la COA), con información de diferentes Normas Oficiales Mexicanas que clasifican las diferentes categorías de residuos peligrosos, como se puede ver en el siguiente recuadro:

Recuadro 14. Catálogo de claves del Instructivo para la elaboración de la COA

Tabla	Contenido de la tabla o listado	
4.5	Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Residuos Peligrosos y Suelos Contaminados.	
4.9a	Clasificación de Residuos Peligrosos NOM-052-SEMARNAT-2005	
	Listado 1	Clasificación de residuos peligrosos por fuente específica
	Listado 2	Clasificación de residuos peligrosos por fuente no específica
	Listado 3	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos agudos)
	Listado 4	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos crónicos)
	Listado 5	Clasificación por tipo de residuos, sujetos a condiciones particulares de manejo
4.9b	Residuos peligrosos y productos usados, caducos, retirados del comercio o de desecho, sujetos a planes de manejo	
4.9c	Clave del tipo genérico para la identificación del residuo peligroso	

Tabla	Contenido de la tabla o listado
4.10	Procesos típicos de reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final de residuos
4.11	Clave y clasificación de suelos a tratar
4.12	Clave y clasificación de los procesos de tratamiento de suelos contaminados

Además, la principal fuente de información son los documentos tramitados en materia de residuos peligrosos y/o sitios contaminados que se muestran en el siguiente recuadro:

Recuadro F. Información requerida para reportar la Sección IV de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 4.1. Registro de generación y transferencia de Residuos Peligrosos	
Información que se solicita: nombre y número de registro como generador, identificación del residuo, generación anual del residuo, área de generación, modalidad de manejo, plan de manejo, número de autorización o actividades de las condiciones particulares de manejo, transferencia de residuos peligrosos generados	
Documentos de soporte y referencias: registro como generador de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-017-A/B), NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos, bitácoras de residuos peligrosos y sitios contaminados (SEMARNAT-07-027-A/C/D) y manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032)	
• Reportan las cantidades de generación y transferencia de residuos en unidades diferentes a las de masa • Incoherencia en la trazabilidad de los residuos generados: si se transfirieron, están almacenados o se manejaron dentro del establecimiento • Las empresas transportistas o de destino final no cuentan con autorización de la SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes	**Figura 38.** Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos. **Estimación** de la masa del residuo mediante el pesado directo, por promedios, por volumen **Ejemplo 4.1-1.** Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa del sector generadora de residuos
Tabla 4.2. almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento	
Información que se solicita: número de almacén, tipo de almacenamiento, características del almacén, residuos peligrosos almacenados, tiempo máximo de almacenamiento	
Documentos de soporte y referencias: bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), características físicas de la instalación para el almacenamiento de residuos peligrosos. Cuando aplique: Oficio de prórroga para el almacenamiento de residuos peligrosos	
El periodo de almacenamiento es mayor a 3 meses y no existe documento oficial de prórroga de almacenamiento	**Ejemplo 4.2-1.** Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días
Tabla 4.3. manejo de residuos peligrosos	
Información que se solicita: actividad que realiza el establecimiento, número de identificación de la empresa generadora de residuos peligrosos, identificación del residuos, nombre y número de la autorización del transportista, modalidad de manejo, total manejado, nombre y No. de autorización de la empresa de destino final	
Documentos de soporte y referencias: Manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de residuos vigentes	

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	**Figura 43.** Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros **Consideraciones especiales** para el llenado de la tabla 4.3
Tabla 4.4. Informe de atención a recomendaciones realizada a Planes de Manejo de Residuos Peligrosos	
Información que se solicita: recomendaciones, metas, indicadores, avance de metas, atención a las recomendaciones, justificación de acciones diferentes a las recomendaciones	
Documentos de soporte y referencias: plan de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-024-A/B/C/D), recomendaciones del plan de manejo, programa o acciones de cumplimiento de las recomendaciones	
• Hay omisión del seguimiento a las recomendaciones del plan de manejo • No se realizan las aclaraciones cuando no se da cumplimiento a las recomendaciones respectivas	
Tabla 4.5. Tratamiento de suelos contaminados	
Información que se solicita: número de identificación de la empresa prestadora de servicio, ubicación del sitio contaminado y modalidad del tratamiento, clave del suelo a tratar, tipo de tratamiento, total de tratamiento, nombre y número de autorización del transportista, nombre y número de autorización del destino final	
Documentos de soporte y referencias: manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de suelos contaminados y materiales semejantes a suelos contaminados vigentes	
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

Tabla 4.1. Registro de generación de residuos peligrosos

En esta tabla se captura la información referente a los residuos peligrosos generados en la empresa, ésta deberá de contratar a terceros autorizados por la SEMARNAT para manejarlos o transferirlos a otra empresa que los utilice como insumos dentro de un plan de manejo.

Las empresas generadoras que manejen sus RPs dentro de su establecimiento reportan la generación en la 4.1 y el manejo en la 4.3 solo cuando el manejo incluya reciclaje y/o tratamiento, éstas no tienen número de autorización sino el número de

oficio, mismo que se captura en la parte superior de la tabla 4.3, (no en la columna que se observa a la derecha).

Cuando la empresa que maneja los residuos es parte de la misma empresa o consorcio pero está dada de alta con otra razón social, entonces, cada una reporta una COA, la empresa generadora reporta la tabla 4.1 y la tratadora la 4.1 y la 4.3.

Para el caso de las empresas tratadoras, en esta tabla deben de reportar los residuos que generen las actividades que éstas realicen, como pueden ser aquellos derivados del mantenimiento de sus instalaciones, los generados por sus procesos de tratamiento etc.

Para la estimación de las cantidades a reportar existen varias metodologías, generalmente las utilizadas son muy simples (pesado directo del RP, promedios de contenedores), aunque en estricto sentido se puede usar cualquiera (factores de emisión, balances de materiales, datos históricos, modelos matemáticos etc.), a continuación se presentan metodologías para los casos más comunes.

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.1 de la COA (de ser necesario) como la mostrada en la siguiente figura:

	Transferencia de los residuos		Idnetificación del residuo										Generación			
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo
Productos Integrales de Asbesto	29-Ene-09	23-May-09	NE03							X				5,267	kg	NA	NA
Productos Integrales de Asbesto	05-Feb-09	01-Ago-09	NE03							X				5,453	kg	NA	NA
Productos Integrales de Asbesto	20-Mar-09	22-Jul-09	NE03							X				3,876	kg	NA	NA
Productos Integrales de Asbesto	15-Abr-09	05-Sep-09	NE03							X				3,799	kg	NA	NA
Productos Integrales de Asbesto	22-Jun-09	03-Nov-09	NE03							X				2,349	kg	NA	NA

Figura 43. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos

Nota: La empresa “Productos Integrales de Asbesto” servirá en los ejemplos de esta sección.

Si se tienen varios lotes del mismo residuo, se puede hacer que la hoja de cálculo que los sume y/o haga las conversiones de unidades necesarias para que se tengan las cantidades totales listas para ingresarse al formato de la COA.

Estimación de la masa del residuo mediante el pesado directo

Se dan casos, en los que la empresa que maneja los residuos peligrosos, necesita del peso de éstos (muchas veces incluido el peso del contenedor) por lo que la empresa generadora o ambas realizan el pesado de todos los contenedores (tambos

de 200 litros de capacidad por ejemplo), para este caso, solo es necesario consultar los certificados y documentos donde se registre esta información.

Estimación por promedios

Si se tienen varias unidades o contenedores de residuos peligrosos y no se pueden pesar todas las unidades, se toma una muestra representativa del total y se pesa cada uno de los contenedores, la suma total se divide entre el número de contenedores y el resultado se multiplica por el total de contenedores.

Estimación por volumen (para líquidos)

Si se conoce la densidad del residuo (por ejemplo, aceite hidráulico) y el volumen del contenedor, se calcula la masa multiplicando estas dos cantidades, adicionalmente se puede conocer el peso del contenedor vacío el que debe de sumarse, una vez conocido el peso estimado de cada contenedor, se multiplica por el número de contenedores para obtener la masa total del residuo.

⚠ Para registrar la modalidad de manejo, se deben de tener en cuenta los siguientes términos con la finalidad de evitar confusiones:

Disposición final es la acción de depositar o confinar permanentemente los residuos en sitios e instalaciones, cuyas características permitan prevenir su liberación al ambiente y las consecuentes afectaciones a la salud de la población y a los ecosistemas y sus elementos. La disposición final de residuos peligrosos puede realizarse en confinamiento controlado y/o confinamiento en formaciones geológicamente estables.

Por otra parte el reciclaje es la transformación de los residuos, a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico, evitando así su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas sin perjuicio para la salud, los ecosistemas o sus elementos; mientras que co-procesamiento es la integración ambientalmente segura de los residuos generados por una industria o fuente conocida, como insumo a otro proceso productivo.

Tabla 4.1. Registro de transferencia de residuos peligrosos

En esta segunda parte de la tabla 4.1 se debe de identificar claramente qué cantidad y tipo de residuos se generaron en qué año y la cantidad de éstos que salieron en el año de reporte, para hacerlo se tiene que hacer un balance de materiales apoyándose en las fechas de entrada y salida de residuos peligrosos. No olvidar que aquí se anotan los residuos transferidos que se generaron dentro de la instalación.

A continuación se presenta un ejemplo del balance mencionado, Puesto que éste es igual tanto para empresas generadoras, generadoras que tratan sus propios residuos y tratadoras (o prestadoras de servicios de manejo) que tratan o transfieren residuos

que ellas mismas generan, el ejemplo presente es útil y sirve de contexto al resto de los de esta sección.

Ejemplo 4.1-1. Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa del sector generadora de residuos

En la siguiente figura se resume la información colectada del almacén de residuos peligrosos de RPs generados en la instalación de la empresa generadora (en este caso, la compañía denominada “Asbestos Integrales de México” que es hipotética), así como el balance por año de entradas y salidas (parte de abajo) de la misma.

	Transferencia de los residuos		Idnetificación del residuo										Generación	
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad
Productos Integrales de Asbesto	29-Ene-09	23-May-09	NE03							X				5,267	kg
Productos Integrales de Asbesto	05-Feb-09	01-Ago-09	NE03							X				5,453	kg
Productos Integrales de Asbesto	20-Mar-09	22-Jul-09	NE03							X				3,876	kg
Productos Integrales de Asbesto	15-Abr-09	05-Sep-09	NE03							X				3,799	kg
Productos Integrales de Asbesto	22-Jun-09	03-Nov-09	NE03							X				2,349	kg
Productos Integrales de Asbesto	30-Ago-09	10-Ene-10	NE03							X				2,822	kg
Productos Integrales de Asbesto	08-Sep-09	13-Feb-10	NE03							X				4,098	kg
Productos Integrales de Asbesto	27-Oct-09	02-Abr-10	NE03							X				5,891	kg
Productos Integrales de Asbesto	11-Dic-09	29-May-10	NE03							X				4,889	kg
Productos Integrales de Asbesto	05-Ene-10	03-Jul-10	NE03							X				5,236	kg
Productos Integrales de Asbesto	12-Feb-10	03-Dic-10	NE03							X				5,679	kg
Productos Integrales de Asbesto	12-Feb-10	31-Dic-10	NE03							X				5,367	kg
Productos Integrales de Asbesto	05-May-10	31-Dic-10	NE03							X				5,278	kg
Productos Integrales de Asbesto	07-Ago-10		NE03							X				8,975	kg

TOTALES	Transferencia de los residuos		Idnetificación del residuo										Generación	
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad
Productos Integrales de Asbesto	2009	2009	NE03							X				20,744	kg
Productos Integrales de Asbesto	2009	2010	NE03							X				17,700	kg
Productos Integrales de Asbesto	2010	2010	NE03							X				21,560	kg

Figura 44. Imagen de la hoja de cálculo con información y cálculos sobre la generación y transferencia de residuos de la empresa “Asbestos Integrales de México” usada como ejemplo

En la parte de arriba se observan las entradas y salidas del residuo peligroso generado, con la fecha correspondiente de ingreso y salida del almacén de residuos peligrosos.

Para calcular el balance por año, se suman todos aquellos residuos que sean compatibles con el criterio de fechas (la hoja lo hace automáticamente en este caso), por ejemplo, para los residuos generados en el 2009 y transferidos ese mismo año solo se toman en cuenta los 5 primeros valores (obsérvese las fechas), es decir 5,2676+5,453+3,876+3,799+2,349 = 20,744kg, se hace lo mismo con los dos casos siguientes.

Si el año de reporte es el 2010, entonces de esta base de datos se toman para la COA los residuos transferidos en 2010 que se generaron en 2009 (17,700kg) y los residuos generados en 2010 que se transfirieron en 2010 (21,560kg).

El último lote de residuos no tiene fecha de salida porque todavía no salen del almacén, mismo que al ser transferido (en el 2011) se verá reflejado al reportar ese año en el 2012.

Nota: Al tener más de 6 meses en el almacén de RP, se debe contar con un permiso de la SEMARNAT para fines de este ejemplo.

Nótese como es que dos entradas de RPs tienen la misma fecha de entrada pero diferente fecha de salida, esto es porque un lote entró en la fecha 12-feb-10 pero solo una parte de éste salió el 3-dic-10 mientras que otra se quedó en el almacén.

La información de los transportistas, centros de acopio y empresa tratadora también se han incluido para este ejemplo, en la figura siguiente se muestran las celdas de la hoja de cálculo usada que contienen esta información.

	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
Productos Integrales de Asbesto	29-Ene-09	23-May-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	05-Feb-09	01-Ago-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	20-Mar-09	22-Jul-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	15-Abr-09	05-Sep-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	22-Jun-09	03-Nov-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	30-Ago-09	10-Ene-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	08-Sep-09	13-Feb-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	27-Oct-09	02-Abr-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	11-Dic-09	29-May-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	05-Ene-10	03-Jul-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	12-Feb-10	03-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	12-Feb-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	05-May-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	07-Ago-10					

TOTALES	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
Productos Integrales de Asbesto	2009	2009	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	2009	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Productos Integrales de Asbesto	2010	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México

Figura 45. Imagen de la hoja de cálculo con la información de los transportistas, centro de acopio y empresa tratadora contratada por la empresa generadora de residuos “Asbestos Integrales de México” usada para estos ejemplos

Como se ve en el ejemplo, la empresa tratadora, contratada por “Asbestos Integrales de México” para hacer el tratamiento de sus residuos es “TREPESA de México” la cual tiene que hacer consideraciones adicionales para reportar la generación de RPs y sus transferencias, estos aspectos se pueden ver en la guía RPs.

Tabla 4.2. Almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento

En esta parte se captura la información de las características del almacén (o almacenes) de residuos peligrosos de la empresa, apoyándose en los documentos adecuados o consultando al departamento o personal adecuado.

En la parte correspondiente al inventario de residuos se debe de reportar la cantidad máxima de cada residuo, generado en la instalación, que hubo en el año de reporte, sin incluir a aquellos que se recibieron de otros generadores (de ser el caso), así como el tiempo máximo que algún lote de cada residuo estuvo en el almacén.

El almacén físico puede ser el mismo para los RPs generados por la empresa que para aquellos generados por otras, dependiendo de criterios técnicos y logísticos, aunque el trámite para un almacén que guarde RPs de terceros es diferente al necesario solo para guardar RPs generados en la propia instalación. Esto con fundamento en el Artículo 80 de la Ley General de Prevención y Gestión Integral de Residuos y el Artículo 82 de su reglamento.

Ejemplo 4.2-1. Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días

Lo primero es capturar la información que se pide para detallar las características de cada almacén temporal de RPs que se tenga en la instalación, para ello se puede utilizar una hoja de cálculo, en la siguiente figura se ve parte de una, utilizada como base de datos y para hacer cálculos necesarios de este ejemplo.

		ID del residuo		TIPO		Caract del almacén		
Nombre y #Reg generador	dias	Clave del residuo	# Alm	BT	I	Loc	VEN	ILM
Productos Integrales de Asbesto	115	NE03	1	X		LC	VN	IN
Productos Integrales de Asbesto	178	NE03	1	X		LC	VN	IN
Productos Integrales de Asbesto	125	NE03	1	X		LC	VN	IN
Productos Integrales de Asbesto	144	NE03	1	X		LC	VN	IN

Figura 46. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa generadora de residuos "Asbestos Integrales de México" usada para estos ejemplos. Parte de identificación del residuo y las características del almacén.

Posteriormente hay que ingresar la información sobre los lotes que cada almacén guarda, el programa de reporte de la COA lo despliega en otra pantalla al hacer click en el rectángulo de RPs almacenados (columna siguiente a la derecha de ILM) en la siguiente figura se muestra otro fragmento de la hoja de cálculo usada como base de datos, bitácora y para hacer los cálculos necesarios.

Indentificación del generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida o	Días en el almacén	Oficio de prórroga	ID del residuo	Masa total del RP	U	Forma de almacenamiento
P. I de Asbesto	23-Jun-09	07-Jul-09	15		NE03	400	kg	CM
P. I de Asbesto	05-May-09	06-May-09	2		NE03	20	kg	CM

Figura 47. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa generadora de residuos “Asbestos Integrales de México” usada para estos ejemplos. Parte de la estimación de estancia en días en el almacén de RPs, masa del residuo y detalles de la forma de almacenamiento.

En la figura anterior, la identificación del generador que se ve es solo para resaltar, que solo se reporta en esta tabla (la 4.2 de la COA) aquellos residuos producidos por el establecimiento, las fechas de entrada y salida son para hacer el cálculo de los días en el almacén temporal, el oficio de prórroga es en caso de que el residuo tenga más de 6 meses almacenado (debe de incluir una fecha de prórroga), la identificación del residuo va de acuerdo a sus características y finalmente el volumen o masa que forma dicho residuo.

La información requerida en la tabla 4.2, constituye un complemento a la ingresada en la 4.1, por lo que se pueden obtener de una misma base de datos, de existir varios lotes iguales del mismo residuo, se pueden sumar previamente, tal y como se hizo en el ejemplo 4.1-1 para reportar aquí los residuos agrupados por tipo, para tal caso, el tiempo en el almacén será el del lote que duró más días en éste.

Para el reporte de la COA se pide que todo lo referente al manejo de RPs de terceros (empresas tratadoras, prestadoras de ese servicio) se incluya en la tabla 4.3, si una empresa trata sus propios RPs (generadora o tratadora) la generación va en la tabla 4.1 y en la 4.2 lo referente al almacén y el manejo del residuo en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Manejo de residuos peligrosos

Esta tabla la reportan empresas que manejan residuos peligrosos, ya sean tratadoras de RPs de terceros (la gran mayoría) o generadoras que manejan sus propios residuos o tratadoras que generan residuos a partir de sus procesos que son manejados (tratados, reciclados, etc.) por ella misma.

La forma de llenarla es muy similar a la de la tabla 4.1 pero identificando a la empresa que los generó, en la mayoría de los casos de los RPs reportados aquí, la empresa tratadora los recibe al prestar (a terceros) los servicios de recolección, transporte, acopio y/o manejo (coproceso, tratamiento, reciclado, reutilización, incineración, disposición final).

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.3 de la COA (de ser necesario) como la siguiente:

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. Del transportista 3	Nombre de la instalación receptora	Modalidad de manejo	Clave del metodo de	ID del residuo	Masa total del RP	U	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt8	Disp final		RP7/55	10	ton				X	X					
TREPESA de México pt1	QUIMITEC SA de SL	Transportes AB	no aplica	no aplica	Red química	TQ5	LR1	9.71E+06	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Pinturas INT	No aplica	no aplica	no aplica	Recuperación	TF7	S1, S2	22,567	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle	No aplica	no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle		no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		no aplica	no aplica	Incineración	TTT1	RP4/20	394	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt6	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,267	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,876	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,453	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,799	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	2,349	kg								X		

Figura 48. Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros

En hoja de cálculo utilizada (figura anterior), que es parte de una base de datos (al menos para este ejemplo), está toda la información necesaria para cargar la tabla 4.3 correspondiente en el programa de reporte de la COA y algunos campos extra que también son de utilidad.

El transportista 2 es aquel que lleva los RPs a la empresa tratadora, el transportista 3 es aquel que, de existir, los lleva de la empresa tratadora a otra similar (por ejemplo por falla de la primera), la instalación receptora es aquella que recibe los RPs de la primera (la instalación receptora que a su vez los transfiere).

Otro detalle de la presente hoja de cálculo es que como también tiene información útil para reportar las tablas 4.1, 4.2, 5.4.2 y 5.5 por eso, algunas filas corresponden al mismo residuo, pero a diferente sustancia RETC contenida en él.

Consideraciones especiales para el llenado de la tabla 4.3

Puesto que ésta tiene algunos detalles que son importantes para una adecuada comunicación entre el tratador y la autoridad, en este caso la SEMARNAT, se detallan aquí algunos aspectos importantes de la captura de la información, para lo cual se utilizará la siguiente figura con una imagen de la tabla 4.3 del programa de reporte de la COA.

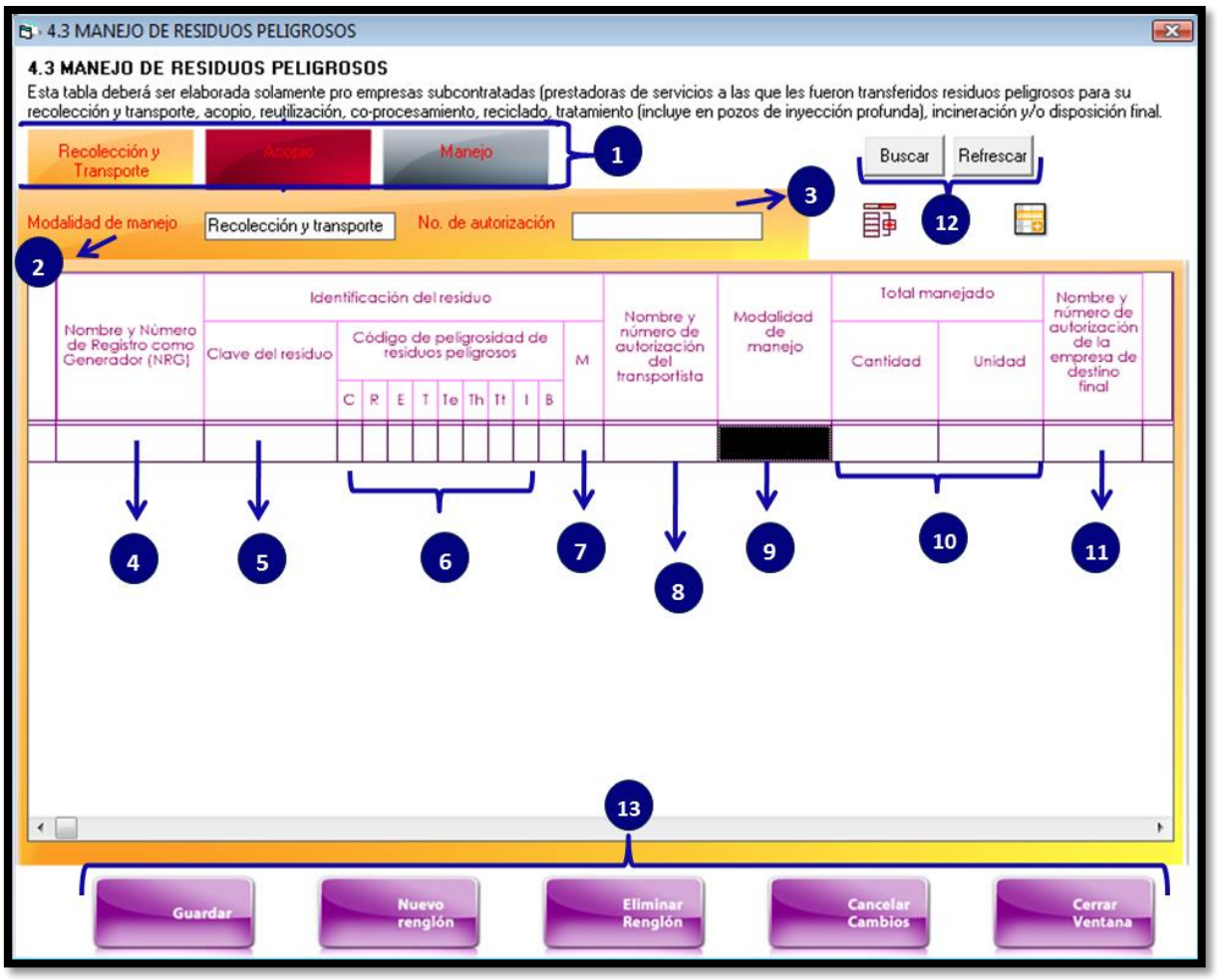


Figura 49. Imagen de la tabla 4.3 de la COA auxiliar en la explicación de la forma correcta de llenarla según el caso de cada empresa (tratadores de RPs de terceros, empresas que tratan sus propios RPs y tratadoras que transfieran RPs a otra)

1. Para el caso de los RPs de terceros que son manejados por la empresa prestadora de estos servicios, el “no de autorización”, campo 3 en la figura, es el único que se debe llenar, no el 11, puesto que se repite la información en uno y otro en este caso, el nombre de la empresa que trata los RPs está incluido en los datos de registro.

2. Para el caso de los RPs tratados por la misma empresa que los genera, se reporta poniendo los datos de la empresa tratadora como generadora también, de igual forma, solo se llena el campo 3 y no el 11 por la misma razón.

3. Para el caso de las empresas tratadoras que por alguna razón transfieran RPs a otra, deben de llenar el campo 4 con los datos del generador original, el campo 8 con la información del transportista que les llevo a ellas los RPs, el campo 3 con su número de autorización y el 11 con el correspondiente a la empresa que recibe los RPs y en “observaciones” anotar la aclaración correspondiente y agregar la información del transportista que llevó los RPs

desde la primera planta tratadora hasta la segunda (que sería el transportista 3 en el ejemplo de bitácora dada previamente).

4. Las empresas que se dedican únicamente al transporte y recolección de RPs sólo reportan en esta tabla, la 4.3, ninguna de las demás (a no ser que hagan otras actividades que lo ameriten), no llenan el campo 8, sólo el 3.

5. Para las empresas que se dedican exclusivamente al acopio, deben llenar todo menos la modalidad (campo 9) de la presente tabla, la información del transportista que lleva los RPs del centro de acopio al tratador (prestador de servicios) se captura en la COA del tratador.

6. Para los casos de empresas que transporten, acopien y traten se llenan las 3 secciones de la tabla 4.3 con la información correspondiente, puede haber casos en donde una misma empresa haga todo y en éstos, habrá información repetida en las tres secciones, habrá otros en donde la empresa recolecte, acopie y trate RPs diferentes en cuyo caso la información capturada en cada sección será diferente.

Nota: El campo 4 también puede ser llenado con el NRA de la empresa generadora de residuos.

Para más detalle sobre la captura se puede ver el documento complementario a esta guía que detalla el uso del programa de captura de la COA. También se puede consultar la guía del sector de tratamiento de residuos peligrosos, hecha especialmente para este tipo de empresas.

Tabla 4.4. Informe de atención a recomendaciones realizadas a planes de manejo de residuos peligrosos

Esta tabla requiere de información de las acciones que se han llevado a cabo para dar cumplimiento a las recomendaciones establecidas por la autoridad durante el registro de los planes de manejo de RPs, además se requiere tener a la mano programas de seguimiento o actividades realizadas, que se podrá obtener de los documentos existentes o preguntando al personal competente en esta área, para capturar la información solicitada.

Tabla 4.5. Tratamiento de suelos contaminados

El reporte de esta tabla, es igual que en la tabla 4.3, para este caso específico se captura en el caso de tratar suelos contaminados.

EMISIÓN Y TRANSFERENCIA DE CONTAMINANTES

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se registra la información de emisiones y transferencia de contaminantes (104 sustancias sujetas a reporte al RETC), así como las actividades de prevención y control de las mismas, puras o incluidas en materiales. La información se expresará de manera desagregada por sustancia en caso de encontrarse en los insumos, como componente de una fórmula, en la composición química de los residuos peligrosos, en la descarga en agua residual, o como componente de los gases emitidos a la atmósfera.

Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que existen en el establecimiento como: insumos (directos e indirectos) y/o productos.
- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que se emiten a la atmósfera, se descargan en las aguas residuales o forman parte de los residuos peligrosos de la empresa.
- Medir o estimar la cantidad de sustancias RETC que se consumen o producen (almacenan, emiten o descargan) anualmente.
- Comparar la cantidad anual producida de sustancias RETC contra los umbrales de uso/producción o emisión.

Los documentos que se deben consultar para obtener la información son los mostrados en el siguiente recuadro:

Recuadro G. Información requerida para reportar la Sección V de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 5.1. Producción y/o comercialización de Sustancias RETC en el establecimiento	
Información que se solicita: actividad sustantiva, uso de las sustancias, nombre del material que contiene las sustancias, manejo de las sustancias, sustancias contenidas y su número CAS, porcentaje en peso de la sustancia y cantidad anual (todo de las sustancias RETC)	
Documentos de soporte y referencias: Listado de sustancias sujetas a reporte de competencia federal para el RETC, lista de insumos y productos (reportada previamente en las Tablas 1.2 y 1.3 de la Sección I de la COA), hojas de datos de seguridad de materiales (MSDS por sus siglas en inglés) de insumos directos, indirectos y productos; certificados de calidad; especificaciones del producto	
• Omisión en la tabla 5.1 de sustancias RETC y reportadas en la tabla 1.2 • La cantidad de material reportado como insumo en la tabla 1.2 es la misma que se reporta como uso de Sustancia RETC, siendo que el % de la Sustancia RETC contenida es menor al 100% • Se reportan los gases de combustión	**Algoritmo 5.1.** Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo **Ejemplo 5.1-1.** Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el insumo

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
como “sustancias producidas”, los cuales se deben de reportar en la tabla 5.2 • Confusión en los nombres de las Sustancias RETC contenidas en materiales o materias primas (ejemplo: ácido clorhídrico que contiene arsénico) • Confusión en los nombres de Sustancias RETC sujetas a reporte: ejemplo dioxinas por dioxano, ácido sulfúrico por ácido sulfhídrico Las cantidades de uso o producción de las sustancias RETC, son mayores a las cantidad de uso de materias primas y de producción (reportadas previamente en las Tablas 1.2 y 1.3)	
Tabla 5.2. Emisiones y transferencia de Sustancias RETC	
Información que se solicita: identificación de la sustancias que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, área de generación, emisión o transferencia anual, información sobre la empresa prestadora de servicio, método de estimación, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: documentos con información de características de los equipos, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan sustancias RETC, hojas técnicas o de diseño del equipo de control, estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera como; análisis de aguas residuales y análisis CRIT de residuos peligrosos. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010a), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010), factores de emisión del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC) para el Programa de Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), las herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo sobre Gases de Efecto Invernadero (*GHG Protocol*) del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD), (GHGI, 2010), los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF	
• Errores en las cantidades de emisión al aire de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 2.3 “emisiones anuales” y las reportadas en emisiones y transferencias al agua de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 3.2.3 • Confusión en el reporte de emisiones al agua (cuerpo de agua nacional) y transferencias (alcantarillado) • Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia • Errores en la conversión de unidades de masa y volumen, aplicación de factores de emisión y conversión de unidades de concentración a emisión • La cantidad total de emisiones y/o transferencias de una sustancia RETC es	**Metodología general 5.2.** para determinar la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Ejemplo 5.2-1.** Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Algoritmo 5.2-2.** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP **Ejemplo 5.2-2.** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
mayor que la cantidad reportada como insumo o uso (a menos de que se trate de una emisión que se genera por reacciones químicas durante el proceso productivo) • Error cuando se reportan transferencias de sustancias RETC en productos • Cantidad total de transferencia de un residuo peligroso o de una descarga de agua igual a la cantidad de emisión o transferencia de la sustancia RETC Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia	
Tabla 5.3. Emisiones y transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados	
Información que se solicita: identificación y cantidad de la sustancia que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, método de estimación, número de evento ocurrido en el establecimiento, causa del evento, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: registros de accidentes, contingencias y fugas, bitácoras de operación y mantenimiento de equipos generadores de emisiones a la atmósfera, Información sobre las condiciones de operación, balances de materia y de energía, herramientas de simulación para determinar la cantidad de emisiones y transferencias de contaminantes (USEPA 2010a)	
• Omisión del reporte de las emisiones y transferencias de contaminantes derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados. • Omisión del reporte de las sustancias RETC que son transferidas a través de los residuos peligrosos, generados por fugas o derrames, así como el nombre de las empresas de manejo.	**Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal** (paros, arranques y/o accidentes u otros). Ver metodología 5.2 **Ejemplo 5.3-1.** Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros) **Ejemplo 5.3-2.** Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión **Ejemplo 5.3-3 (2.3-3d).** Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados. Emisiones de un derrame
Tabla 5.4.1. Actividades de prevención de la contaminación en Sustancias RETC	
Información que se solicita: Nombre del insumo, Residuo Peligrosos o material que contiene la sustancia, Sustancias RETC contenidas, Estado físico, Actividades de prevención realizadas en la fuente, Área de aplicación de la actividad de prevención	
Documentos de soporte y referencias: Programa de actividades de prevención y manejo de la contaminación de sustancias químicas, en materiales, residuos peligrosos, descargas de agua residual, corrientes de proceso, que contienen sustancias RETC	
Omisión del reporte de las actividades realizadas	**Ejemplo 5.4.1-1.** Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs
Tabla 5.4.2. Reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final	
Información que se solicita: método, nombre del Residuo Peligroso o material, sustancias RETC contenidas, cantidad, clave del método, eficiencia estimada	
Documentos de soporte y referencias: Lista de sustancias RETC que se usan, producen, y/o emiten al aire, agua o suelo y/o que se están presentes en las corrientes de proceso, y/o que se manejan dentro de la empresa para su reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y/o control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final. La plena	

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
identificación del tipo de control y/o proceso de manejo de las sustancias RETC con el porcentaje de eficiencia de los mismos. Hojas técnicas o de diseño del equipo de control, documentos con información de características de los equipos (manuales, etc).	
• Omisión de información • Omisión de los porcentajes de eficiencia de los equipos y procesos de manejo de los materiales, residuos o descargas que contienen sustancias RETC	
Tabla 5.5. Tratamiento o disposición de Sustancias RETC por prestadores de servicio	
Información que se solicita: sustancias contenidas en los residuos peligrosos y aguas residuales, número de autorización de la empresa prestadora de servicios para manejo de residuos peligrosos, identificación del generador, identificación de sustancias listadas, cantidad anual recibida.	
Documentos de soporte y referencias: registros y bitácoras de recepción de residuos peligrosos para su manejo, manifiestos de residuos peligrosos, autorizaciones vigentes otorgadas por la SEMARNAT, lista de residuos peligrosos e identificación de sustancias RETC de la SEMARNAT, estimación a través de diferentes metodologías de las cantidades de sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos o en las descargas de aguas residuales a manejar	
• Omisión de información requerida • Omisión de la cantidad de sustancia RETC recibida para su manejo • Omisión de información de identificación del generador del residuo peligroso	**Ejemplo 5.5-1.** Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)
Tabla 5.6. Razones de los cambios en emisiones y/o transferencias	
Información que se solicita: sustancias o contaminantes, justificación del cambio, programa o manejo de sustancias químicas	
Documentos de soporte y referencias: Cédula de Operación Anual del año inmediato anterior al año que se va a reportar, o de otros años atrás, tabla o análisis comparativo de las cantidades de emisiones y transferencias de contaminantes por tipo de sustancia, Toda la información que justifique las diferencias de las cantidades de emisiones y transferencias cuando éstas sean diferentes al año inmediato anterior al que se va a reportar, programa de anejo de sustancias Químicas (cuando sea necesario)	
• Omisión de información • No existe justificación de las diferencias en las cantidades de emisión y transferencia con respecto a la información de la COA del año anterior. • Omisión de sustancias RETC, que se habían venido reportando en años anteriores	



Se reportará como una emisión al suelo, un derrame de una sustancia RETC. Si el establecimiento extrae el suelo contaminado para enviarlo a una empresa prestadora de servicios; entonces, deja de ser una emisión y se convierte en una transferencia, ya que es la acción última que lleva a cabo el establecimiento.



Todos los cálculos, formatos, bitácoras y demás elementos realizados por el establecimiento para reportar la COA pueden integrarse a la memoria de cálculo, misma que puede ser solicitada por la SEMARNAT para aclaraciones (Con base en el Artículo 21 del Reglamento de la LGEEPA en materia de RETC).

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

Tabla 5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento

En esta tabla se debe de capturar la información concerniente a las sustancias RETC que entran o se producen en el establecimiento, para el caso de los insumos utilizados, se puede estimar a partir de la información del fabricante sobre la composición de su producto. Para el caso de productos generados por el establecimiento, se puede calcular la cantidad de éstas a partir de análisis de laboratorio o por el conocimiento del proceso que las genera entre otros.

Algoritmo 5.1. Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo

1. Partiendo de la información de la tabla 1.2 se identifican cuales insumos son o contienen sustancias RETC.
2. Una vez detectados dichos insumos, se busca la información de cada uno de ellos en documentos adecuados (nombre químico, %W de la sustancia RETC y su #CAS, la modalidad (si es materia prima, materia prima pura, etc.) y en qué actividad sustantiva se usa (proceso, uso directo, indirecto, otros usos etc.)
3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).
4. Se multiplica la masa del insumo por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.
5. Se compara con el umbral de fabricación o proceso o uso y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor entonces se reporta en tabla 5.2.
6. Si la sustancia RETC contenida en un insumo también forma parte de una emisión o transferencia (al aire, agua o en RP) y es igual o rebasa el umbral de emisión (en total o por separado), entonces la sustancia RETC contenida en el insumo se reporta en la tabla 5.1 sin importar si rebasa el umbral o no.
7. Si no se rebasa el umbral de uso y no se rebasa el umbral de emisión (en ningún caso), la empresa tiene la opción de reportar el consumo o producción de una sustancia RETC (contenida en productos y/o insumos) en el apartado de “observaciones”.

Nota: Para el caso de productos que contengan sustancias RETC, se hace básicamente lo mismo pero con las fuentes de información correspondientes, que son el laboratorio o personal de ingeniería entre otros, ya que es la misma empresa la que de alguna tiene el conocimiento del producto o subproducto que elabora o produce.

Ejemplo 5.1-1. Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el insumo

En industrias que fabrican partes de fricción a partir de asbesto, se llegan a utilizar varias sustancias de la lista RETC, entre ellas el asbesto (crisotilo) como fibra de refuerzo, fenol y formaldehido, contenidos en resinas usadas para formar la pasta y otros aditivos que contienen anilina y acrilonitrilo.

En la siguiente figura, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo en donde se registra la información correspondiente a la tabla 5.1 de la COA para una empresa del sector, que en su proceso, utilizó en el año de reporte, diversas materias primas con sustancias RETC.

Nombre comercial del insumo	Nombre Químico	Fecha de consumo	Clave o #CAS	F. Alamcenamiento	Cantidad (insumo)	Unidad	Sustancia RETC	M. de uso	%W S. RETC	Cantidad (S. RETC)
Resina F25	Fenol	11-Ene-10	108-95-2	BP	30.23	ton	Si	Dir	42	12.70
Resina F25	Fenol	23-Jul-10	108-95-2	BP	31.00	ton	Si	Dir	42	13.02
Resina F25	Formaldehido	14-Ene-10	50-00-0	BP	30.23	ton	Si	Dir	20	6.05
Resina F25	Formaldehido	20-Jul-10	50-00-0	BP	31.00	ton	Si	Dir	20	6.20
Aditivo XE	Anilina	08-Ene-10	62-53-3	BP	2.10	ton	Si	Dir	0.95	0.02
Aditivo XE	Anilina	03-Jul-10	62-53-3	BP	2.05	ton	Si	Dir	0.95	0.02
Aditivo CM23	Acrilonitrilo	05-Ene-10	107-13-1	CM	0.55	ton	Si	Dir	33	0.1815
Aditivo CM23	Acrilonitrilo	07-Jul-10	107-13-1	CM	0.53	ton	Si	Dir	33	0.1749
Hilo de asbesto	crisotilo (asbesto)	01-Ene-10	1332-21-4	GT	123.11	ton	Si	Dir	85	104.64
Hilo de asbesto	crisotilo (asbesto)	14-Jul-10	1332-21-4	GT	125.23	ton	Si	Dir	85	106.45
Resina F25	**Fenol**	**Balance**	**108-95-2**	**BP**	**61.23**	**ton**	**Si**	**Dir**	**42**	**25.72**
Resina F25	**Formaldehido**	**Balance**	**50-00-0**	**BP**	**61.23**	**ton**	**Si**	**Dir**	**20**	**12.25**
Aditivo XE	**Anilina**	**Balance**	**62-53-3**	**BP**	**4.15**	**ton**	**Si**	**Dir**	**0.95**	**0.04**
Aditivo CM23	**Acrilonitrilo**	**Balance**	**107-13-1**	**CM**	**1.08**	**ton**	**Si**	**Dir**	**33**	**0.36**
Hilo de asbesto	**crisotilo (asbesto)**	**Balance**	**1332-21-4**	**GT**	**248.34**	**ton**	**Si**	**Dir**	**85**	**211.09**

Figura 50. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora de insumos y para el cálculo del contenido de sustancias RETC contenidas en ellos

Puesto que la hoja de cálculo también se utiliza para llenar la tabla 1.2, existen varias columnas se ocultaron para mejorar la vista de la información, sin embargo algunas permanecen visibles ya que sirven de memoria de cálculo, por ejemplo, las 25.72ton de fenol totales se obtiene de multiplicar la cantidad total de resina F25 (61.23ton que van en la tabla 1.2) por la concentración en peso de fenol (42% en peso), la operación completa es:

$$\left(61.23\,\frac{\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(\frac{42}{100}\right) = 25.72\,\frac{\text{ton}}{\text{año}}$$

Se hace lo mismo con las otras materias primas y las demás sustancias RETC.

Nota: Si se diera el caso de que las emisiones de alguna de estas sustancias rebasen el umbral de emisión (y por tanto, estarían reportadas en la tabla 5.2) y no el de uso, se tendrían que reportar, a pesar de no rebasar el de uso en la tabla 5.1.

En el caso de no alcanzar el umbral de uso para sustancias como anilina, acrilonitrilo,

etc. el reporte es opcional para la empresa, en la del presente ejemplo se decidió reportarlos para colaborar con la construcción del inventario nacional de estas sustancias.

Tabla 5.2. Emisiones y transferencias de sustancias RETC

En esta tabla se reporta con la información de emisiones y transferencias de sustancias RETC, para determinar qué se debe de reportar aquí, se deben de tener realizados los cálculos de los apartados 1.2, 2.2, 2.3, 3.2.3 y 4.1 poniendo atención a las sustancias RETC presentes en cada una.

Metodología general 5.2 para determinar la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

1. Se identifican qué contaminantes están presentes en emisiones a la atmósfera, emisiones de descargas al agua, transferencias al alcantarillado, transferencias de residuos peligrosos y emisiones al suelo, cuáles se producen en el proceso productivo, incluyendo servicios auxiliares (operación normal), así como de aquellos emitidos y/o transferidos durante la operación anormal (paros, arranques, accidentes etc. tabla 5.3); la información y conocimiento del proceso es útil, como la del diagrama de operación y funcionamiento ingresado a la COA.

2. Para los contaminantes normados (atmosféricos) previamente se reporta la tabla 2.2 ya que la normatividad aplicable pide parámetros determinados que deben estar incluidos en la lista de emisiones del punto 1, posteriormente se estiman las emisiones atmosféricas (generadas en operación normal) correspondientes a la tabla 2.3. Para el caso de los residuos líquidos (transferencias y descargas), es importante se observe el volumen reportado en la tabla 3.2.1 (volumen de tratamiento anual dentro del establecimiento) y la 3.2.3 (volumen de descarga final), los cuales en la mayoría de los casos suelen ser iguales, a menos que cuente con sistemas de recirculación de agua o reutilice o lleve a cabo el reciclaje de la misma).

3. Se hace la estimación de los contaminantes presentes en las emisiones a la atmósfera, contaminantes presentes en el agua residual que se emiten o se transfieren, suelo (cuando haya emisiones) y residuos peligrosos, así como las correspondientes emisiones y/o transferencias causadas por operación anormal (paros, arranques, accidentes etc.) con la metodología que mejor aplique para cada caso, en general ésta puede ser o incluir:

    - Medición directa para parámetros normados (ajustar unidades),
    - factores de emisión,
    - Datos históricos,
    - Balances de materia,

- Modelos matemáticos,
- Cálculos de ingeniería.

Notas importantes:

A. Algunos parámetros son en sí, familias de contaminantes que se miden o estiman “juntos”, en la especiación de éstos, puede haber sustancias RETC, (p.e., en los hidrocarburos totales no quemados puede estar presente el metano), para este caso, se hace la especiación necesaria.

B. Se deben de reportar todas las emisiones, normadas o no.

C. Para el caso de los contaminantes en el agua, por lo general se hacen las estimaciones usando promedios de medición directos aunque en casos especiales se pueden utilizar las otras metodologías siempre y cuando se justifique adecuadamente.

D. Para el cálculo de la cantidad de sustancias RETC en residuos peligrosos, por lo general se utilizan % en peso respecto a la masa total del residuo, lo cual facilita la estimación, de ser el caso, también se pueden utilizar las otras metodologías, siempre y cuando se justifique adecuadamente.

4. Se identifican cuales de estos contaminantes o parámetros están en la lista de sustancias RETC

5. Para los cuales (contaminantes RETC normados y/o no normados), se compara la emisión y/o transferencia en aire, agua, suelo y residuos peligrosos de operación normal y anormal (tabla 5.3) con el umbral de emisión, si alguna de éstas lo iguala o rebasa, entonces este algoritmo continúa en el paso 8, si no en el paso 6.

6. Se hace la suma de todas las emisiones y/o transferencias de cada sustancia RETC (aire, agua, suelo, RPs en operación normal y accidentes), si el resultado es menor al umbral de emisión continua el algoritmo continua en el punto 7 y si es igual o mayor continua el paso 8.

7. Ya que no se rebasa el umbral de emisión (o transferencia) en ningún caso, las emisiones a la atmósfera se reportan en la tabla 2.3, las emisiones y transferencias y/o emisiones líquidas en la 3.2.3 como “otros”, las de RP de operación en la 4.1 y las emisiones y/o transferencias en la tabla 5.3 (accidentes) pueden o no reportarse a consideración de la empresa (en éstos caos el establecimiento deberá conservar sus memorias de cálculo para cualquier aclaración).

   En el caso de tener la especiación de parámetros que engloban a varios contaminantes (principalmente sustancias RETC) y reportarlos como “otros”, se debe de sustraer la masa de éstos a la del parámetro que los engloba (Fin

del algoritmo).

8. Si la cantidad de una sustancia RETC emitida o transferida a la atmósfera, agua, al suelo o en residuos peligrosos en operación normal y/o anormal, por separado o la suma total (explicada en el punto 6), es igual o mayor al umbral de emisión, entonces se debe de reportar la sustancia RETC (generada en operación normal) en la tabla 5.2 y no en la 2.3 ni en 3.2.3. De existir un parámetro que se reporte en la tabla 2.3 o 3.2.3 que englobe a varios contaminantes, la masa de las sustancias RETC se le debe de sustraer.

De no cuidar el no repetir la información capturada en la tabla 5.2 en la 2.3 y 3.2.3 la SEMARNAT sumará ambas.

Si una sustancia RETC dentro del caso de este punto, únicamente está presente en un residuo peligroso de operación normal (no en emisiones o transferencias al aire y/o al agua) o si lo está en un RP y en alguna descarga y/o transferencia, la fracción correspondiente a ésta en el RP se reporta en la tabla 5.2 y NO se sustrae de la masa total de éste, reportada en la 4.1 (ya que en ésta última se reporta la generación total anual de residuo peligroso).

Cuando una sustancia RETC esté en los supuestos de este punto y también sea un insumo, entonces se tendrá que reportar la cantidad de dicha sustancia RETC que se consumió en la tabla 5.1 aunque no se haya alcanzado el umbral de uso. No hay que olvidar que la masa **completa** del insumo se reporta invariablemente en la tabla 1.2.

Para las sustancias RETC que estén en los supuestos de este punto, emitidas o transferidas por accidentes, paros etc., se reporta la tabla 5.3 con la correspondiente información.

Ejemplo 5.2-1. Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

Para ejemplificar de una manera clara en donde se reporta cada contaminante (y porque ahí y no en otro lugar), se parte de la base que los cálculos de emisiones ya han sido realizados. En la figura siguiente, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con todos los cálculos de emisiones por equipo o punto de generación/emisión para una instalación hipotética que trabaja con formaldehido (solvente) que incluye en sus instalaciones calentadores de agua y calderas de generación de vapor. (Ver nota 2 más adelante).

Parámetro	Incluido en.	Punto de generación	Bloque	Combustible o residuo	Cantidad	Unidad	PCB GJ/unidad	FE	Unidades	Emisión anual (ton/año)
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	2.341E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	9.463E-01
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.400E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.799E+00
NO2	NOx	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
NO2	NOx	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
NO2	NOx	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.323E-02
NO2	NOx	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.569E-02
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.034E+02
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.111E+02
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.169E-01
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.477E-01
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.434E-07
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.614E-07
Ni y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		5.50E-09	ton/m3	4.341E-04
Ni y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		5.50E-06	ton/ton de lodo	5.775E-04
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.434E-06
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.614E-06
Hg y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-08	ton/m3	7.893E-04
Hg y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-05	ton/ton de lodo	1.050E-03
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.434E-08
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.614E-08
As y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-09	ton/m3	7.893E-05
As y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-07	ton/ton de lodo	1.050E-05
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	5.254E+02
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	2.123E+02
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.156E+03
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.611E+03
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	4.682E-02
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	1.893E-02
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.154E-01
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.461E-01
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.661E-02
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.784E-02
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	3.065E-04
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	1.239E-04
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	9.634E-03
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	1.035E-02
formaldehido	COVs	Desde tanques	2.1		105	ton		8.10E-04	ton/ton	8.507E-02

Figura 51. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa. Información por contaminante (parámetro) y por punto de emisión

Nota 1: El bloque indicado a lo largo del ejemplo corresponde al diagrama de operación y funcionamiento que no se muestra aquí por economía de espacio, solo se muestra para resaltar la relación de esta información con la capturada en el diagrama de operación y funcionamiento de la COA.

Nota 2: La importancia de este ejemplo es ubicar en donde se reporta cada fragmento de información, no como se hacen las estimaciones (para ello hay otros ejemplos), por lo que el escenario del ejemplo se hizo para mostrar todas las consideraciones que la SEMARNAT toma en cuenta para el reporte de la COA. Los

factores de emisión del Ni, Hg y As fueron fijados arbitrariamente solo para fines de este ejemplo (supóngase que la empresa del ejemplo los determinó para su caso particular, no deben ser usados para estimaciones verdaderas), los factores para las PST fueron determinadas a partir de casos reales de emisión encontrados en la literatura (parámetro de medición directa), el resto provienen del IPCC (IPCC, 2003) y del AP42 capítulo 1 sección 3 y 4.

Nota 3: Frecuentemente para buscar factores de emisión de un contaminante, es útil conocer en qué punto del proceso o equipo se generó éste.

Nota 4: No hubo accidentes en este año (para fines de este ejemplo).

Con la información ya lista, se identifican aquellos que están en la lista de sustancias RETC y el correspondiente umbral de emisión, que para este ejemplo en particular son él Ni, As, Hg (y compuestos de los 3), metano, NO_2, CO_2 y formaldehido.

Ahora se hacen las comparaciones con el umbral, para ello se hacen las sumas correspondientes de cada contaminante emitido o transferido, este cálculo se aprecia en la siguiente figura.

Parámetro	Emisión total anual (kg/año)	Umbral (kg/año)	Tabla de reporte
CO2	13,504,295.57	100,000	5.2
NOx	14,486.23		2.3
NO2	82.07	100,000	2.3
SO2	214,540.00		2.3
PST	864.57		2.3
Ni y sus compuestos	1.01	1	5.2
Hg y sus compuestos	1.84	1	5.2
As y sus compuestos	0.09	1	2.3
COVNM	927.19		2.3
Metano	47.61	100,000	2.3
Formaldehido	105.49	100	5.2

Figura 52. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa

Obsérvese que los contaminantes Ni, Hg y As (con sus compuestos) están presentes en emisiones a la atmósfera, al agua y en transferencias de RPs.

Para el caso del níquel (y compuestos de éste), ninguna emisión ni transferencia por sí sola rebasa el umbral (aire, agua y RPs), pero la suma sí.

Para el caso del mercurio (Hg) y sus compuestos, tan solo la transferencia de este contaminante en los lodos es suficiente para pasar el umbral. Obviamente la suma va a rebasar el umbral, por lo que también se puede ver claramente en una hoja de cálculo que las realice como la anterior.

Para el caso del arsénico (As) y sus compuestos, ninguna emisión, ni transferencia ni la suma rebasa el umbral.

Para el caso del formaldehido, se emite como parte de los COVs y como parte de los COVNM y está en el mismo caso que el Ni, la suma de las diferentes contribuciones es la que pasa del umbral.

El NO_2 es una sustancia RETC que está contenida en los NOx, los metales emitidos a la atmósfera se consideran (para fines de este ejemplo al menos) como parte de los PST.

Tomando en consideración las observaciones anteriores, se determina fácilmente que el reporte del níquel (y sus compuestos) debe ir en la tabla 5.2, en ella debe de haber 3 entradas con este contaminante, una para la parte emitida al aire, otra para aquella parte emitida (para este caso) al agua, otra para la transferida en RPs, las secciones 2.3 y 3.2.3 se dejan libres de este contaminante pero la tabla 4.1 debe de contener el reporte de la masa total del residuo que contiene al níquel (no se hace la resta).

Para el caso del mercurio y sus compuestos, se hace exactamente lo mismo que con el níquel. (El lodo de tratamiento es el mismo para el Ni, Hg y As, solo se captura una vez).

Para el caso del arsénico se reporta la parte emitida al aire en la tabla 2.3 (en otros), la parte emitida al agua en la 3.2.3 (en otros) y la parte de As presente en el RP (lodo) no se reporta pero se aclara en la parte de observaciones (se aclara que no se reporta por no alcanzar el umbral pero que se cuentan con las memorias de cálculo por si hay algún requerimiento).

El CO_2 se debe reportar en la tabla 5.2, mientras que el NO_2 en la 2.3 (como otros) ya que no rebasa el umbral, puesto que la masa de NOx incluye al NO_2, a la masa de NOx se debe de restar la de NO_2. El metano se reporta en la tabla 2.3 (como otros) por no rebasar el umbral de reporte y los COVNM se deben reportar como hidrocarburos totales sin restar la masa de metano puesto que no lo incluyen (son Compuestos Orgánicos Volátiles No Metánicos), si este no fuera el caso, se tendría que hacer la resta.

El formaldehido se debe reportar en la tabla 5.2 con dos entradas, una debe de ser en los gases de combustión y la otra dentro de los COVs, si hubiera una emisión de COVs como tal, la masa del formaldehido presente en ellos se le resta y el resultado (la diferencia) debe de ir en la tabla 2.3.

No hay que olvidar que se reportan todos los contaminantes, los RETC y los no RETC también.

Algoritmo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

1. Se identifican cuales RPs son o contienen sustancias RETC.
2. Se busca la información de cada RP en documentos adecuados, por ejemplo en análisis de laboratorio (para conocer su composición).
3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).
4. Se multiplica la masa total del RP por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.
5. Se compara con el umbral de emisión y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor, entonces se reporta en tabla 5.2 (no sustraer la masa de la sustancia RETC de la total del residuo, en la tabla 4.1 se debe reportar el total del residuo peligroso generado), si no se alcanza el umbral de emisión se puede optar por reportar el resultado del cálculo en la 5.2 o no hacerlo.

Ejemplo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Supóngase que una empresa del sector incluye una planta de tratamiento de aguas residuales (para sus propios efluentes). Para calcular la cantidad de níquel y mercurio presentes en los lodos de tratamiento de aguas se utilizó una hoja de cálculo, en la siguiente figura se muestra la información con la estimación correspondiente según el algoritmo antes descrito.

Generación			Sustancia		
Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Cantidad	Unidad	Nombre de la sustancia RETC	Clave o CAS	Area de gen
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Niquel y sus compuestos	S/C5	SAX
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Mercurio y sus compuestos	S/C4	SAX

Sustancia RETC.						Datos de la empresa que maneja el RP		
Area de gen	% en RP	Cantidad	Unidad	Método de estimación	Tipo de transferencia	Nombre y # autorización	Modalidad de manejo	Domicilio Edo y Pais
SAX	1.50E-02	3.51E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala
SAX	2.30E-02	5.38E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala

Figura 53. Imagen de la hoja de cálculo usada para la recopilación y estimación del por ciento en peso de las sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos (la figura se dividió para hacerla más visible)

La información del material proviene del inventario de residuos peligrosos (y debe de ser congruente con la tabla 4.1), el % en peso de níquel y mercurio proviene del laboratorio (medición directa) y se multiplica éste por la masa total del lodo, para el caso de la estimación de níquel (y sus compuestos) el cálculo realizado es $2.34*1.5X10^{-4}/100=3.51X10^{-4}$ ton, ésta la misma operación se hace para el mercurio.

El resto de la información que se muestra, proviene de los documentos adecuados, para este caso, es una transferencia a una compañía que se encarga de recuperar metales de residuos.

Tabla 5.3. Emisiones o transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados

En esta tabla se reportan emisiones y/o transferencias de sustancias RETC derivadas de accidentes, la forma de estimarlas es tan variada como puede ser la situación que las origina, básicamente se pueden utilizar las mismas metodologías que para la operación normal (balance de materiales, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.).

Lo importante a considerar en esta tabla es cuando se debe hacer el reporte en ella y cuando no, lo cual tiene que ver con las secciones 5.2, 2.3, 3.2.3, 4.1.

Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal (paros, arranques y/o accidentes u otros)

Este algoritmo está comprendido en la metodología 5.2 ya que la determinación de cuando se debe reportar emisión y/o transferencia de sustancias RETC en operación anormal, tiene que ver con la emisión y/o transferencia de las sustancias RETC en operación normal. A continuación se plantea un ejemplo simple para mostrar el punto anterior.

Ejemplo 5.3-1. Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros)

Supóngase que en una planta de productos de asbesto, se emitió a la atmósfera, durante el año de reporte, 27.45 kg de formaldehido entre la emisión por combustión y los COVs provenientes de resinas que lo contienen, esta cantidad no supera el umbral (100kg) y tendría que ser reportada en la tabla 2.3, sin embargo, hubo un derrame de resina y se estimó que se emitieron al suelo y a la atmósfera 300kg de este material, siguiendo con el planteamiento del algoritmo anterior, la emisión total (operación normal y anormal) es de 327.45 kg, por lo que los 27.45 kg emitidas durante la operación normal se reportan en la tabla 5.2 (no en la 5.3) y los otros 300kg en la 5.3.

Nótese que la emisión en operación normal no alcanzó el umbral para estar en la tabla 5.2 pero la emisión del accidente sí, sin embargo la emisión normal se reporta en la tabla 5.2.

Si en el accidente se hubieran liberado solo 75kg, de todas maneras se tendría que reportar los 27.45 kg en la tabla 5.2 y los 75kg en la 5.3 ya que la suma rebasa el umbral.

Si en el accidente se hubieran liberado solo 40kg, entonces las emisiones en operación normal se reportan en la tabla 5.2 y los 40kg del accidente en la tabla 5.3 si el establecimiento así lo desea, otra alternativa es no reportar los 40 kg en la tabla 5.3 y en “observaciones” hacer la nota del accidente aclarando que no se puso en la tabla 5.3 por no rebasarse el umbral, (ni con la suma).

Ejemplo 5.3-2. Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión

Supóngase que se tiene un tanque que almacena gas natural y que se quiere determinar con suficiente precisión, la masa y tipo de hidrocarburos presentes en él para así empezar a hacer las estimaciones de las consecuencias de una ruptura catastrófica de éste. Para este caso se muestra un cálculo basándose en el trabajo de los señores Redlich y Kuong, que con una ecuación cúbica, y un método numérico (en este caso e Newton Rapson) obtienen el valor de Z (factor de compresibilidad) que es una corrección a la ecuación de gas ideal al tener condiciones alejadas de la idealidad.

En la siguiente figura se muestra la información de partida del problema planteado.

Condiciones de operación	Unidades	Valor	componente
TEMPERATURA (T)	K	298.150	
PRESION (T)	Atm	58.071	
Fraccion mol compuesto (i)	Yi	0.950	metano
Fraccion mol compuesto (j)	Yj	0.050	etano
VOLUMEN DEL CONTENEDOR	m3	1,000,000	

Figura 54. Imagen de la hoja de cálculo en la que se observa la información de partida para la estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión.

Para este caso se opera a 60kg/cm^2 y a 25ºC, la composición del gas (para este ejemplo) es del 0.95 de fracción mol de metano y el resto de etano (91.02% en masa de metano) y el contenedor es un tanque de un millón de metros cúbicos (como si se tratase de una esfera de 62.035m de diámetro, solo supuesta para este equipo), como siempre, las unidades deben manejarse adecuadamente en todo tipo de cálculo.

A partir de los datos anteriores, es necesario buscar información termodinámica, como el peso molecular, las presiones y temperaturas críticas de cada compuesto y la constante universal de los gases, a partir de los anteriores, se hace una serie de cálculos que se muestran en la siguiente figura, en ella está el resultado y la descripción de la formula correspondiente a cada uno utilizada, éstas son en si la contribución de los investigadores que desarrollaron esta herramienta.

Constantes Termodinámicas	Detalle y detalles de cálculo	Unidades	Valor
R	Constante de gases	(atm)(L)/(gmol.K)	0.08205
PMi	metano	g por gmol	16.043
Temp critica de comp "i"	metano	K	190.600
Presión critica de comp "i"	metano	atm	45.400
ai	0.42748(R^2)(Tci^2.5)/(Pci)		31.792
bi	0.08664(R)(Tci) /(Pci)		0.030
PMj	etano	g por gmol	30.070
Temp critica de comp "j"	etano	K	305.4
Presión critica de comp "j"	etano	atm	48.2
aj	0.42748(R^2)(Tcj^2.5) /(Pcj)		97.319
bj	0.08664(R)(Tcj) /(Pcj)		0.045
PM mezcla	Y1(Pmi)+Y2(PMj)	g por mol	16.744
aij	(ai^0.5).(aj^0.5)		55.624
am	(Yi^2).ai+(Yj^2).aj+2.Yi.Yj.aij		34.220
bm	Yi(bi)+Yj(bj)		0.031
Am	(am).P/(R^2.T^2.5)		0.192
Bm	bm.P/(R.T)		0.073
Cm	Am-Bm-(Bm)^2		0.114
Corrección de gas ideal por Z	PV=ZNRT	ninguna	ver MN
Ecuación cúbica de RK	f(Z)= Z^3-Z^2+Cm.z- Am.Bm = 0		ver MN
Derivada de la ecc de RK	f(Z)=3.Z^2-2.Z+Cm=0		ver MN
Nueva Z	Zn+1=Zn-f(Z)/f'(Z)		ver MN
Z calculada	Newton Rapson	ninguna	0.8890
Volumen molar	V=ZNRT/P (N=1)	L/gmol	0.37
Densidad de la mezcla	D=(PM mezcla)/(Vol molar)	g/L	44.71
Masa contenida	D*(Volumen del contenedor)	g	**44,709,999.01**

Figura 55. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó

Como se puede ver en la figura anterior, es necesario utilizar un método numérico para encontrar el valor de Z y a partir de éste, calcular el volumen molar, la densidad de la mezcla y finalmente la masa contenida en g, por lo que las iteraciones para Z que parten de los cálculos de esta hoja de cálculo, se muestran a continuación.

Metódo número de solución (Newton-Rapson)				
Iteración	Valor de f(Z)	Valor de f'(Z)	Z	Error
			1	
1	0.100410744	1.114381758	0.90989556	-0.09010444
2	0.015506079	0.77832043	0.88997307	-0.02189536
3	0.000678615	0.710591823	0.88901807	-0.00107307
4	1.52214E-06	0.707405015	0.88901592	-2.4203E-06
5	7.7182E-12	0.707397841	0.88901592	-1.2273E-11
6	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
7	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
8	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
9	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
10	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
11	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
12	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
13	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
14	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
15	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
16	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
17	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
18	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
19	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
20	-5.20417E-17	0.707397841	**0.88901592**	1.2488E-16

Figura 56. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó. Se muestra el detalle de la iteración del método numérico usado

La iteración comienza suponiendo una Z de 1, que equivale a decir que la mezcla de gases se comporta como la ecuación de gas ideal propone, con este valor se calcula el valor de f(z) y su derivada, la nueva "Z" se obtiene restándole al valor de la Z el cociente de f(z)/f'(z), mientras que el error se obtiene como $(Z_{n+1}-Z_n)/Z_n$, cuando éste sea menor a la tolerancia, se toma el valor correspondiente de Z. Para fines de cálculo, se hicieron 20 iteraciones y se observa que la última Z tiene un error de $1.2488X10^{-16}$ lo que se considera adecuado.

Haciendo los cálculos según lo antes explicado, la masa contendida de hidrocarburos es de 44.710ton que en caso de una ruptura catastrófica de la contención del recipiente se emitirían al aire.

Con este dato como base se puede estimar la magnitud de una explosión, la zona afectada, si ésta afectaría a otros equipos y/o pudiera causar otras explosiones etc.

Ejemplo 5.3-3 (2.3-3d). Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados. Emisiones de un derrame

Continuando con los ejemplos de la serie 2.3-3. Supóngase ahora que hay un derrame de la mezcla de solventes usados y es necesario calcular la emisión correspondiente a la atmósfera mientras no se levanta el charco formado. Puesto que este ejemplo toma de base el 2.3-3c se parte de la misma mezcla de dicho problema.

Adicionalmente se considera (supone) que el derrame permaneció sin ser detectado una hora, más otra en lo que tardó el personal de la planta en responder y otra más que tardó en recuperar la mezcla. Por lo que el derrame tuvo una duración de 3h. La velocidad del viento (promedio) para el evento fue de 10km/h, la temperatura ambiente fue de 27ºC (300K).

Si se considera que la mezcla tiene una composición como la dada en el ejemplo 2.3-7c y tomamos los cálculos realizados en dicho ejemplo para obtener la fracción mol de cada componente en el líquido, la presión parcial absoluta de cada componente (mediante la ecuación de Antoine) y el cálculo de la presión parcial de cada componente (mediante la ley de Raoult) como punto de partida, entonces solo falta estimar el coeficiente de transferencia de masa la emisión de cada componente. La siguiente figura muestra tanto la información de los cálculos previos como los propios de este ejemplo.

Comp.	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM	Ki	Emisión
Benceno	0.114995349	12.6020	1.4492	0.1522	78.0000	3.404E-03	24.9940
Cloroformo	0.09184873	26.1551	2.4023	0.2523	119.3581	2.954E-03	55.0197
TC de carbono	0.032397802	15.3118	0.4961	0.0521	153.8108	2.715E-03	13.4541
Ciclohexano	0.083052196	12.9221	1.0732	0.1127	84.0000	3.321E-03	19.4472
heptano	0.677705923	6.0498	4.1000	0.4306	100.0000	3.134E-03	83.4517
Total			9.5207	1.0000	102.5360		196.3667
Velocidad del viento=		10.00 kg/h			R=	8.314 kPam3/(kgmol K)	
Área del derrame=		15.00 m2			T=	300.00 K	
tiempo del derrame=		3 h					

Figura 57. Imagen de una hoja de cálculo en donde se aprecia la informacion de partida del calculo de las emisiones de COVs por manejo de una mezcla de solventes, así como el resultado de éste.

La estimación del coeficiente de transferencia de masa se calcula según la siguiente ecuación:

$$K_i = \frac{0.00438(0.62138V_v)^{0.78}(18/PM_i)^{1/3}}{3.2808}$$

Donde la K representa el coeficiente de transferencia de masa (en m/s), la “V” es velocidad, PM el peso molecular. Los subíndices especifican a que corresponde el valor de la variable. “i” indica la especie química, la “v” es viento (V_v es velocidad del viento promedio). Para el caso del benceno, la ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$K_{CH4} = \frac{0.00438\left(0.62138\left(15.00\frac{km}{h}\right)\right)^{0.78}\left(18/\left(\frac{78kg}{kgmol}\right)\right)^{1/3}}{3.2808} = 3.404X10^{-3}\frac{m}{s}$$

Si se quiere mayor rigor en el cálculo, se tienen que utilizar coeficientes de difusión para cada especie química presente, sustituyendo el término "(18/PMi)$^{1/3}$ por el de "(Di/0.288)$^{1/3}$", en el presente ejemplo se utilizó la primera forma, que es una estimación aceptable. Los coeficientes de difusión, dados en cm^2/s se pueden obtener de manuales de ingeniería (química) o de laboratorio aunque en ocasiones no están disponibles para todas las especies químicas manejadas en la industria.

Así como se mostró el cálculo anterior, se hace lo mismo para el resto de los componentes. Luego se calcula la emisión del evento, mediante la ecuación siguiente:

$$\mathrm{E_i} = \frac{\mathrm{PM_i K_i A_{Der} Pv_i Ti_{Der}}}{\mathrm{RT}}$$

Donde la E representa la emisión generada, PM el peso molecular, K el coeficiente de transferencia de masa, Pv la presión de vapor y Ti el tiempo del evento, el subíndice "i" representa a la especie iesima ("1" para benceno, "2" para cloroformo etc.) y el "der" indica "derrame". En caso de que haya varios eventos como este se hace necesario identificar cada uno. Para el caso del benceno. Para el caso del benceno, la ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$\mathrm{E_{CH4}} = \frac{\left(78\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{kgmol}}\right)\left(3.404\mathrm{X}10^{-3}\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right)(15.00\mathrm{m^2})(1.4492\mathrm{kPa})\left(3\mathrm{h}\left(\frac{3600\mathrm{s}}{\mathrm{h}}\right)\right)}{\left(8.314\frac{\mathrm{kPam^3}}{\mathrm{kgmolK}}\right)(300\mathrm{K})} = 24.994\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{evento}}$$

Se hace lo mismo con los otros compuestos. Los resultados están separados por especie y juntos en un total. Puesto que el benceno, el cloroformo y el tetracloruro de carbono hay que evaluar si se sobrepasa el límite de uso y el de emisión (en todos los medios) para decir si se reportan las emisiones en la tabla 5.3 o en la 2.3. Las otras emisiones de los otros compuestos se reportan en la tabla 2.3 en otros pues están por separado. En la sección 5.2 se ven ejemplos que van enfocados principalmente a saber en donde reportar dentro de la COA más que a alguna metodología de cálculo, por lo que pueden ser útiles para esta cuestión administrativa del reporte de la COA.

Las ecuaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa entre la fase líquida y la gaseosa se tomó del Manual Técnico de Estimación de Emisiones (para la manufactura de explosivos en este caso aunque están presentes en otros

manuales también) publicado por el Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010).

Tabla 5.4.1. Actividades de prevención de la contaminación en sustancias RETC

En esta tabla, se debe capturar la información sobre lo que se hace para evitar la contaminación de sustancias RETC, no se requieren cálculos, solamente se debe reportar la información de las actividades de prevención realizadas, a continuación se muestra un ejemplo de una hoja de cálculo para hacerlo.

Ejemplo 5.4.1-1. Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs

Para este caso, supóngase que una instalación que hace partes resistentes a la fricción y maneja asbestos, resinas, aditivos entre otros, está haciendo un esfuerzo por disminuir su impacto ambiental mediante la implementación de buenas prácticas de operación (BO), control de inventarios o técnicas de adquisición (CIN) y cambio de prácticas de limpieza (CPL). Las zonas en donde se llevan a cabo estas medidas son las de almacenamiento de insumos (AMP) y el proceso productivo (PP). La siguiente figura muestra un fragmento de una hoja de cálculo con la información que se debe de ingresar a la COA en la tabla 5.4.1

Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS	Edo Fisico	Actividades de prevención	Área de aplicación
Resina F25	Fenol	108-95-2	LN	BO, CIN, CPL	AMP, PP
Resina F25	formaldehido	50-00-0	LN	BO, CIN, CPL	AMP, PP
Aditivo XE	Anilina	62-53-3	LN	BO, CIN, CPL	AMP, PP
Aditivo CM23	Acrilonitrilo	107-13-1	SS	BO, CIN, CPL	AMP, PP
Hilos de asbesto	Crisotilo (Asbesto)	1332-21-4	S	BO, CIN, CPL	AMP, PP

Figura 58. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para almacenar la información sobre las actividades de prevención de la contaminación

Tabla 5.4.2. Reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final

Continuando con la prevención de la contaminación, esta tabla se captura en caso de que el establecimiento haya realizado el manejo de sustancias RETC (contenidas en RPs) y/o el control de las emisiones de sustancias RETC; para este caso, se parte de la información de las cantidades de sustancia RETC que se reutilizaron, reciclaron, co-procesaron, trataron, incineraron, que se controlaron dentro del establecimiento y/o confinaron para su disposición final.

El manejo de sustancias RETC (contenidas en los RP), es comúnmente reportada por empresas que presentan servicios de manejo de residuos, y en ocasiones por las

generadoras que manejan sus propios residuos.

Es conveniente que las empresas que prestan servicios a terceros, soliciten a éstos la información respecto a la cantidad de sustancias RETC contenida en el residuo peligroso que están recibiendo para el manejo correspondiente (reutilización, reciclaje, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final), si es que no la pueden determinar por ellos mismos.

En caso de que el establecimiento cuente con alguna actividad de prevención (tabla 5.4.1), que al aplicarla disminuya las emisiones y/o transferencias por debajo del umbral de emisión (por ejemplo, una empresa que cambie a insumos que contengan una menor cantidad de sustancias RETC), entonces el contaminante RETC se reporta en la tabla 2.3 y en la tabla 5.6 se debe de hacer la aclaración pertinente.

Tabla 5.5. Tratamiento y/o disposición de sustancias RETC por prestadores de servicio

Esta tabla solo debe de ser reportada por empresas prestadoras de servicios de manejo de RP y/o aguas residuales (de terceros), que contengan sustancias RETC, por lo general, las empresas generadoras contratan a estas compañías para hacer lo propio con sus residuos.

El prestador de servicios (empresa tratadora), deberá reportar la cantidad de sustancia RETC recibida a través de los residuos peligrosos o agua residual. Es conveniente que el generador del RP o del agua residual, proporcione información al prestador de servicios respecto a las cantidades de sustancias RETC que le está transfiriendo si es que la empresa tratadora no los puede identificar por sí misma.

Como se puede observar, para reportar esta tabla, sólo se requiere recopilar información para proceder a su captura directa, se llena de manera similar a la 5.1, solo que en ella nada más se piden los contenidos de sustancias RETC, no la masa original del residuo que los contiene (como en la 4.1) ni él % de composición correspondiente a cada sustancia RETC, la información de esta tabla es complementaria a la de la 5.4.2 y deben de ser congruentes.

Dado que la información de las tablas 5.5 y 5.4.2 tienen relación, Los cálculos se pueden elaborar juntos en una hoja de cálculo, (de ser necesario) y capturar en cada tabla lo que se pide, a continuación se muestra un ejemplo que aplica para empresas tratadoras de residuos (propias del sector de RPs, no del de metal y metalurgia) para poder reportar ambas tablas.

Ejemplo 5.5-1. Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)

En la siguiente figura, se ve un fragmento de una hoja de cálculo utilizada como

bitácora para reunir la información solicitada y hacer los cálculos correspondientes, ésta se partió para mejorar la visibilidad, los títulos en azul son los campos solicitados por la tabla 5.5, los que están en verde los pide la 5.4.2, los negros los solicitan ambas y los campos en rojo fueron agregados para fines del ejemplo y representan, de alguna manera aquellos que adiciona, por conveniencia, la persona encargada de hacer el reporte de la COA.

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre del RP o material que contiene la sustancia RETC	Masa total del RP	Unidad	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS de la sustancia RETC
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Dioxinas	S/C10
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Furanos	S/C11
TREPESA de México	QUIMITEC SA de SL	Aguas con residuos crómicos	9.71E+06	L	Cr+6	S/C3
TREPESA de México	Pinturas INT	Mezcla de solventes	2.26E+04	kg	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Ni	S/C5
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Hg	S/C4
TREPESA de México	TREPESA de México	Residuos de solventes no separables	2.00E+04	L	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6

Fracción, conc etc S. RETC en RP	Unidad	Cantidad anual de la S. RETC	unidad	Modalidad de manejo	Cantidad anual eliminada	Unidad	Eficiencia %	RETC que queda	Unidad	Manejo residuo de trat
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
0.0585	mg/L	567,890	mg	Red química	556,532	mg	98.000%	11,358	mg	Emisión H2O
0.12	F. peso	2,708	kg	Recuperación	2,573	kg	95.000%	135	kg	Incineración
0.12	mg/L	5,815	mg	Ad. de metales	5,771	mg	99.250%	44	mg	Emisión H2O
0.238	mg/L	11,533	mg	Ad. de metales	11,261	mg	97.647%	271	mg	Emisión H2O
6.77E-03	F. peso	135	kg	Incineración	135	kg	100.000%	0	kg	Control de EA

Figura 59. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para registrar la información a reportar de las actividades de prevención y manejo de la contaminación y del tratamiento y disposición final de sustancias RETC mediante prestadores de servicio

La empresa tratadora en lugar de poner su número de autorización se identifica con su nombre “TREPESA de México” (mejor inventar un nombre que un número), en las dos primeras filas se observa que esta empresa está tratando sus propios residuos generados, que para este caso son gases de combustión provenientes de su incinerador, la sustancias RETC reportadas en este caso son dioxinas y furanos.

Se decidió usar nanogramos para poder tener la misma en todos los cálculos aunque puede variar según se quiera, el programa de reporte de la COA acepta hasta miligramos en las tablas 5.4.2 y 5.5 (aunque en la tabla 2.2 acepta ng/m^3), la fracción en peso del contenido de dioxinas se obtuvo del laboratorio y la eficiencia de remoción del equipo de control de emisiones de ingeniería (para este ejemplo), que es del 99.99%, haciendo el cálculo se tiene: $6.77X10^{23}$ng de gases de combustión generados durante el año, por $1.53X10^{-17}$ en fracción peso, se obtiene una masa de 10,338,966ng para dioxinas, el mismo procedimiento se utiliza para el cálculo de los furanos, de ambos, el sistema de control elimina el 99.99%, haciendo la correspondiente multiplicación se tiene 1,034ng para las dioxinas y 826 para los furanos, mismos que salen como emisión al aire, contenidos en los gases de

combustión, los 1,034ng de dioxinas y los 826ng de furanos se deben de reportar en la sección 5.2 también, no en la 2.3 ya que estos contaminantes se reportan, para efectos del RETC desde cualquier cantidad.

Para los residuos crómicos, tratados por reducción química se hace exactamente el mismo procedimiento, la cantidad de Cr^{+6} se expresa como concentración pero el cálculo se sigue haciendo de la misma manera, posiblemente el usuario quiera agregar celdas para ver la concentración de la corriente de salida (emisión líquida o descarga de agua) para verificar que se cumple con la norma y reportarla en la tabla 3.2.3, esta emisión, también se tiene que reportar en la tabla 3.2.3.

Para la mezcla de solventes se procede de igual forma, obteniendo un producto que es 99.9% 1-1-1 Tricloroetano y que tiene valor comercial, éste incluye los 2573kg recuperados de esta sustancia, mismos que se deben de reportar en la tabla 1.3 y en la 5.1 se debe de reportar 2570kg (2573 por 99.9/100) pues se rebasó el umbral de uso (2,500kg) y la composición del producto es cercana de 99.9%, el residuo que queda después de la separación de la mezcla de solventes (suponga que para este caso ya no tienen valor) se envía a incineración en la misma instalación.

Para las aguas de lavado de la empresa “Automotriz del valle” se tienen básicamente 2 sustancias RETC a remover, el Ni y el Hg por adsorción de metales, el cálculo se hace con el mismo procedimiento que los otros casos, tal vez, igual que para el caso de los residuos de la empresa “QUIMITEC SA de SL” sea adecuado calcular las concentraciones de las corrientes de salida (emisiones líquidas o descargas de agua) para asegurarse que se cumple con la norma y para reportarlas en la sección 3.2.3 al igual que la emisión final de estos contaminantes que es de 44 y 271mg de Ni y Hg respectivamente.

Finalmente el último residuo a tratar es el generado por el tratamiento de la separación de solventes, solo para fines de este ejemplo se envió a incineración, como todo el residuo será “destruido” la eficiencia es del 100% aunque dentro de la lista tendrá que figurar, además de los gases de combustión, manifestados aquí y en la tabla 5.2, las cenizas que quedan, si no reciben tratamiento o confinamiento final en la instalación, deberá especificarse su transferencia a otra instalación en la sección 4.1.

Ahora, solo para afinar el reporte, las dos primeras filas corresponden a la tabla 5.4.2 porque son acciones de minimización o prevención de la contaminación, las otras corresponden a la tabla 5.5 porque son RPs de 3ros, los campos en negro corresponden a ambas tablas (la 5.4.2 y la 5.5), los que están en azul a la 5.5 y las que están en verde a la 5.4.2.

Si para el caso de las entradas a las tablas 5.5 y 5.4.2 que también correspondan a las tablas 2.3 y 3.2.3 se diera uno de los supuestos de la metodología 5.2 entonces se deberá hacer lo que corresponda, es decir, dejarlos en esas tablas sí no se iguala o rebasa el umbral de transferencia o emisión o moverlos a la 5.2 si es el caso, (por cada emisión o transferencia en sí misma o con la suma de éstas a diferentes

medios y en RPs, se recomienda ver la metodología antes referida).

Puesto que esta empresa tiene medidas que reducen (o previenen) la contaminación, la información de cómo es que lo hacen se debe de capturar en la tabla 5.4.1 también, especificando el material que contiene la sustancia RETC, el nombre y #Cas o de serie de esta, el estado físico que tiene, las actividades de prevención y las aéreas en donde han sido aplicadas, así para el caso de la primera fila, se tienen gases de combustión que contienen dioxinas cuya clave es S/S10 en estado gaseoso y con un sistema de poscombustión y enfriado rápido de gases para reducir en un 99.99% la emisión de estos compuestos al aire que se pueden clasificar como “otros: equipo de control de emisiones al aire”.

Tabla 5.6. Razones de los cambios en emisiones y/o transferencia de sustancias

En esta tabla, se reporta el porqué de los cambios en las emisiones o transferencias de sustancias RETC de un año de actividades con respecto a otro. Siempre que las cantidades de emisiones o transferencias tengan una diferencia del 10%, deberá de indicar cuál fue la razón del incremento o disminución de las cantidades manifestadas, lo anterior es un complemento a la información capturada en las otras secciones.

ANEXO I

FACTORES DE EMISIÓN DEL SECTOR

Como ya se ha visto, los factores de emisión constituyen una herramienta muy útil para la estimación de emisiones de contaminantes. Esta información es frecuentemente generada por las empresas productivas en colaboración con alguna autoridad (o solas en algunos casos).

En esta parte del documento se resumen los factores de emisión encontrados y aplicables para este sector.

Operaciones de producción y uso que involucran asbestos en general

Recuadro 15. Factores de emisión de asbesto para diversas operaciones de obtención de las fibras y de productos que los involucran. Tomado de (SEDUE, 1987)

Operaciones (fuente de emisión)	**Factor (kg/ton)**	**Observaciones**
Minado (total sin controlar)	4-5	Muestreo de fuente no aplicable. Emisiones difusas por tonelada de asbesto producido.
Minado	1.5	Muestreo de fuente no aplicable. Emisiones difusas.
Carga	1	
Manejo	1	
Descarga	1	
Minado (total con 50 % de control)	2.5	
Molienda (sin control)	50	Muestreo no aplicable, 100% de control requerido desde 1978.
Molienda (filtros de bolsas de alta eficiencia)	5	Controles de 99.9-99.99 % de disminución, Canadá
Molienda y procesamiento	42.22	No se especifica el método de obtención de este factor
Fabricación de productos de asbesto cemento	8.08	Factor por tonelada de asbesto procesado asumiendo niveles de control comunes con filtros de bolsa
	0.016	
	2	No especifican grado de control
Tejas de pisos de asbesto-vinilo	0.08	Contenido de las tejas de 100-300 g de fibras de asbesto/kg, en un polímero formado principalmente de cloruro de vinilo y/o vinil acetato. Con control de filtros de bolsas
	2	Fuente sin control
	0.5	Fuentes controladas, sin especificar grados de control
Productos de papel de asbesto y fieltro		Estos productos contienen hasta 97% de asbesto
Proceso húmedo; fuentes principales: acabados corte en tiras	2	Operaciones sin controlar
	0.5	Operaciones controladas, no se especifica el grado de control
	0.08	Usando la mejor tecnología disponible (filtros de bolsas)
Balatas y caras de clutch para uso pesado		Se hacen de telas de asbesto de alta resistencia, reforzadas con alambres; este material se seca y se impregna con resinas, pero las balatas moldeadas son el mayor problema ya que se mezcla.

Operaciones (fuente de emisión)	Factor (kg/ton)	Observaciones
Mezclado en seco, operaciones de terminado	0.45	En seco el asbesto con otros constituyentes y con resina que se termofija, Se cura por cocimiento y se esmerila a las especificaciones del cliente. Contenido de asbesto de 300 a 800 g/kg. Factor para fuentes controladas, basándose en la mejor tecnología disponible.
	0.009	Fuentes controladas con filtros de bolsas en EU
	0.25	Controladas con filtros de bolsas
	0.16	Representativa de la situación europea

Recuadro 16. Factores de emisión para asbesto (crisotilo) para los Estados Unidos y Canadá en diversas operaciones y aplicaciones. Tomado de (NAS, 1977)

Proceso	Factor de emisión (g de asbesto emitido/kg asbesto usado)	
	Canadá	***Estados Unidos***
Producción		
Minería del asbesto	4.0	4.5
Molienda de asbesto	6.0	42
Manufactura		
Productos de cemento	0.075	0.5
Baldosa	0.075	0.5
Pavimento	0.075	-
Cubierta/sellado	0.075	0.5
Aislamiento	0.15	-
Materiales de fricción	0.45	3.0
Plásticos	0.075	-
Textiles	0.15	1.0
Papel	0.075	0.5
Misceláneos	0.075	0.5
Consumo		
Industria de la construcción	0.075	-
Aplicación de aislamiento	5.0	5.0
Revestimiento de frenos		
Instalación	5.0	5.0
Desgaste	20	5.0

Recuperación de solventes

En el recuadro siguiente se da información sobre las emisiones a la atmósfera de sistemas de recuperación de solventes.

Recuadro 17. Emisión de COVs y partículas sólidas totales de la unidad de recuperación de solventes. Tomado de (USEPA, 1980)

Fuente de emisión	Contaminante	Factor de emisión[1] promedio (kg/ton)
Tiro del tanque de almacenamiento	COVs	0.01 (0.002 - 0.04)
Tiro del condensador	COVs	1.65 (0.26 - 4.17)

Fuente de emisión	Contaminante	Factor de emisión[1] promedio (kg/ton)
Chimenea del incinerador[3]	COVs	0.01
Chimenea del incinerador	PST	0.72 (0.55 - 1.0)
Emisiones fugitivas		
Derrame[3]	COVs	0.10
Carga	COVs	0.36 (0.00012 - 0.71)
Fugas	COVs	ND
Fuentes abiertas	COVs	ND

ND = No hay valores.
Nota 1 Todos los factores de emisión son para equipos de proceso sin control, excepto para las chimeneas del incinerador. Los promedios se obtienen del intervalo de valores disponibles. Los factores para estas fuentes están dados en término de kg/ton de solvente recuperado. Los intervalos están en paréntesis.
Nota 2 El tanque de almacenamiento es de techo fijo.
Nota 3 Solamente hay un valor disponible.

Vehículos automotores

Para estimar las emisiones de vehículos industriales (montacargas, grúas con motores de combustión interna, etc.) mediante factores de emisión, se requiere la siguiente información:

- potencia del motor o combustible utilizado.
- factor de carga.
- horas de uso durante el año de reporte (si se utiliza la potencia de motor).

La emisión para vehículos industriales se estima con base en la potencia del motor:

$$E_x = P * Top * FC * FE_x$$

donde:
E_x = emisión de x para un motor específico (kg/año)
P = potencia promedio del motor (kW)
Top = tiempo de operación del vehículo (horas/año)
FC = factor de carga según el tipo de equipo (adimensional)
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/kWh)

Los factores de emisión se pueden obtener del Apéndice B del *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008). Los factores de carga obtenidos de ese manual se muestran en la siguiente tabla:

Recuadro 18. Factores de carga para la estimación de emisiones de contaminantes provenientes de vehículos automotores, (NPI, 2008).

Tipo de vehículo industrial	Factor de carga
Carro[1]	0.25
Autobús[1]	0.25
Camiones (vehículos pesados)	0.25
Montacargas	0.20
Tractor de cadenas	0.55
Tractor de ruedas	0.55

Tipo de vehículo industrial	Factor de carga
Tractor de ruedas equipado (Dozer)	0.55
Transportador de rasquetas	0.50
Niveladora	0.50
Cargadora de ruedas	0.50
Cargadora de cadenas	0.50
Camiones fuera de carreteras	0.50
Aplanadora	0.50

1 Usados en terreno escabroso o caminos poco marcados

Otro método de estimación es por medio de factores de emisión basados en el consumo de combustible*:*

$$E_x = FE_x * Q * FC$$

donde:
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/L o kg/kg)
Q = consumo anual de combustible (kg/año o L/año).

Estos factores también están disponibles en el *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008)*.*

Los factores de emisión presentados aquí y muchos otros de la USEPA se pueden consultar en la compilación de factores de emisión del WebFIRE, perteneciente a la USEPA (USEPA, 2012).

El usuario puede consultar además, los textos del AP42.La sección 1 para operaciones de combustión, la 3 para fuentes estacionarias de combustión como turbinas y motores, la 4 para fuentes de evaporación, la sección 7 para instalaciones de almacenamiento o alguna otra parte del AP42 según se requiera.

Se recomienda ampliamente que el usuario consulte directamente las referencias de donde se obtuvo esta información, tanto para obtener los factores de emisión a usar como para una mejor comprensión de lo que los autores ofrecen para así, aprovechar mejor esta herramienta.

Es posible que existan otras fuentes de factores de emisión, además de las mostradas y referidas en esta guía dada la gran diversidad de procesos, mejoras, modificaciones, investigación y desarrollo constante al respecto que podrían ser útiles para algún usuario en un momento dado.

ANEXO II

FACTORES DE EMISIÓN DE COMBUSTIÓN

Los siguientes factores de emisión son aplicables a todos los sectores industriales.

Equipos de combustión (factores del IPCC)

Los siguientes recuadros contienen información a manera de factores de emisión para estimar las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO_2, CH_4 y N_2O a partir de combustibles fósiles utilizados en equipos de generación de energía eléctrica y de calentamiento. La SEMARNAT utiliza estos factores para el cálculo de emisiones de gases de efecto invernadero. (Para otros contaminantes, se pueden usar otras fuentes, como el AP-42, secciones I y III).

Recuadro 19. Poder calorífico de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)[a]		
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	21-34	29	varía	9-15	12	
Carbón bituminoso	9-36	30	varía	4-15	13	
Carbón sub-bituminoso	11-29	21	varía	5-12	9	
Carbón de lignito	6-23	16	varía	3-10	7	
Carbón de coque	21-36	29		9-15	12	
Combustible patentado	14-33	30	varía	6-14	13	
BKB	8-23	21	varía	3-10	9	
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	38-55	51		16-24	22	
Gas natural seco	39-55	52		17-24	22	
Metano	-	55.6			23.9	
Etano	-	51.9			22.3	
Propano	-	50.4			21.7	
Butano	-	49.5			21.3	
Isobutano	-	49.5			21.3	
n-Butano	-	49.4			21.3	
Líquidos del gas natural	46-55	52	varía	20-24	22	
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	37-48	46	varía	16-21	20	
Gasolina de motor/petrol	46-48	47	47.2	20-21	20	20.3
Gasolina de aviación	47-50	48		20-22	21	
Destilado	43-49	46	45.6	19-21	20	19.6

	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)[a]		
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**
Combustóleo No.1	43-46	46		19-20	20	
Combustóleo No.2	44-49	46		19-21	20	
Combustóleo No.4	45-47	46		19-20	20	
Destilado residual	39-48	43	42.3	17-21	19	18.2
Combustóleo No.5	39-47	43		17-20	19	
Combustóleo No.6	39-48	43		17-21	19	
Keroseno para jet	46-47	46.9	46.9	19.8-20.2	20.2	20.2
Keroseno (otro)	46-48	47	47.1	19.8-20.7	20	20.3
Coque de petróleo	29-42	33	32.6	12-18	14	14.0
Gas Licuado de Petróleo	45-53	50	49.8	19-23	22	21.4
Nafta	33-49	47	47.4	14-21	20	20.4
Asfalto/bitumen	41-43	42	42.3	18-19	18	18.2
Pitch	37-41	40		16-18	17	
Lubricantes	40-46	43	42.3	17-20	19	18.2
Ceras	44-47	46		19-20	20	
Aceite de pizarra bituminosa (“Shale oil”)	36-42	38	37.9	15-18	16	16.3
Pizarra bituminosa (“oil shale” o esquisto o lutita bituminosa)	5-12	10	9.9	2-5	4	4.3
Otros combustibles						
Peat[b]	13-21	16		5-9	7	
Plásticos de desperdicio	17-43	30		7-19	13	
Alquitrán	22-36	30	29.5	9-15	13	12.7
Combustible derivado de llantas	27-38	36		12-16	15	
Biomasa						
Madera (seca)	14-22	20	varía[f]	6-9	9	
Madera (húmeda)	6-14	11	varía[f]	3-6	5	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	14-19	16	varía[f]	6-8	7	
Licor negro	10-15	14		4-6	6	
Gas de vertedero[c]	9-24	13		4-10	6	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	9-24	13		4-10	6	
Biodiesel	38-44	40		16-19	17	
Turpentina	39-45	44		17-19	19	
Aceites vegetales	32-48	40		17-21	19	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO" y humedad en el gas.
[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas

[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo

[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines”·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados

	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)[a]		
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**
en la biomasa						

Recuadro 20. Contenido de carbón de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	(kg C/GJ)			(lb C/Millón Btu)		
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Valor del IPCC[e]**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Valor del IPCC[e]**
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	25-30	27	25.5	58-70	63	59.2
Carbón bituminoso	22-26	24	24.5	51-60	56	57.0
Carbón sub-bituminoso	23-28	25	24.9	54-65	58	57.8
Carbón de lignito	23-29	26	26.2	53-67	60	60.9
Carbón de coque	26-38	29		60-88	67	
Combustible patentado	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
BKB	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	13-16	14		30-37	33	
Gas natural seco	13-16	14	13.8	30-37	33	32.0
Metano	-	13.5		-	31.3	
Etano	-	15.4		-	35.8	
Propano	-	16.2		-	37.7	
Butano	-	16.7		-	38.9	
Isobutano	-	16.7		-	38.9	
n-Butano	-	16.8		-	38.9	
Líquidos del gas natural	13-17	16	16.3	30-40	38	38.0
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Gasolina de motor/petrol	17-19	18	18.0	40-44	42	41.7
Gasolina de aviación	17.7-18.0	17.9		41-42	41.6	
Destilado	18-20	19	19.2	42-46	44	44.6
Combustóleo No.1	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.2	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.4	18-20	19		42-46	44	
Destilado residual	20-21	20.5	20.0	46-49	47.6	46.6
Combustóleo No.5	20-21	20.5		46-49	47.6	
Combustóleo No.6	20-21	20.5		46-49	47.6	
Keroseno para jet	18-19	18.5	18.5	42-44	43.0	43.1
Keroseno (otro)	18-19.5	18.6	18.6	42-45	43.3	43.3
Coque de petróleo	24-27	26	26.1	56-63	60	60.7

	(kg C/GJ)			(lb C/Millón Btu)		
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Valor del IPCC[e]**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Valor del IPCC[e]**
Gas Licuado de Petróleo	15-17	16	16.3	35-40	38	38.0
Nafta	17-19	19	19.0	40-44	44	44.2
Asfalto/bitumen	20-22	21	20.9	46-51	49	48.6
Pitch	20-21	21		46-49	49	
Lubricantes	18-21	19	19.0	42-49	44	44.1
Ceras	18-20	19		42-46	44	
Shale oil (líquido)	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Oil shale	24-29	28	27.6	56-67	65	64.2
		Otros combustibles				
Peat[b]	25-28	27	27.5	58-65	63	63.8
Plásticos de desperdicio	19-26	22		44-60	51	
Alquitrán	20-22	21		46-51	49	
Combustible derivado de llantas	20-29	22		46-67	51	
		Biomasa				
Madera (seca)	23-29	26		53-67	60	
Madera (húmeda)	23-29	26		53-67	60	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	23-29	26		53-67	60	
Licor negro	22-25	23		51-58	53	
Gas de vertedero[c]	-	13.5		-	31.3	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	-	13.5		-	31.3	
Biodiesel	19-24	21		44-56	49	
Turpentina	19-20	19		44-46	44	
Aceites vegetales	19-24	21		44-56	49	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.
[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible
[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO2 y humedad en el gas.
[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas
[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo
[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa

Recuadro 21. Factores de oxidación para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

combustible/Tipo de tecnología	**Intervalo**	**Valor típico**	**Valor del IPCC**
Combustibles basados en el carbón	91-100%	99%	98%
Calentadores nuevos		99%	

combustible/Tipo de tecnología	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC
Calentadores viejos		98%	
Calentadores Stoker		98%	
Combustibles basados en el gas natural	99-100%	100%	99.5%
Combustibles basados en el petróleo	97.5-100%	100%	99%
Motores de combustión interna de gasolina		100%	
Motores de combustión interna de diesel		99%	
Otros equipos de combustión		99%	
Otros combustibles	91-100%	99%	
Turba (peat)		99%	99%[a]
Plásticos de desecho		99%	
Alquitrán		99%	
Combustibles derivados de llantas usadas		99%	
Biomasa	90-100%	98%	
Madera (seca)		98%	
Madera (húmeda)		98%	
Leña (“Fuelwood” approx. 20% humedad)		98%	
Licor negro		98%	
Gas de vertedero[c]		100%	
Biogás de tratamiento de aguas[c]		100%	
Biodiesel		99%	
Turpentina		100%	
Aceites vegetales		99%	

[a] 99% para generar electricidad y <99% para uso comercial y residual

Recuadro 22. Factores de emisión para metano y óxido nitroso para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	CH_4		N_2O	
Tipo de combustible / Sector	**(kg/GJ)***	**(lb/Millón Btu)**	**(kg/GJ)**	**(lb/Millón Btu)**
Carbón				
Generación de energía	0.001	0.002	0.001	0.003
Manufactura y construcción	0.011	0.024	0.001	0.003
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.003
Residencial	0.316	0.734	0.001	0.003
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.001	0.003
Gas natural				
Generación de energía	0.001	0.003	0.000	0.000
Manufactura y construcción	0.006	0.013	0.000	0.000
Comercial / Institucional	0.006	0.013	0.000	0.000
Residencial	0.006	0.013	0.000	0.000

Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.006	0.013	0.000	0.000
Petróleo				
Generación de energía	0.003	0.007	0.001	0.001
Manufactura y construcción	0.002	0.005	0.001	0.001
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.001
Residencial	0.011	0.024	0.001	0.001
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.011	0.024	0.001	0.001
Madera y pulpa de madera				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010
Carbón activado (Charcoal)				
Generación de energía	0.211	0.489	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.211	0.489	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.211	0.489	0.001	0.002
Residencial	0.211	0.489	0.001	0.002
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.211	0.489	0.001	0.002
Otros, biomasa y desechos				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010

* Al convertir unidades, puede ser necesario incrementar las cifras significativas para mantener la precisión del cálculo

Recuadro 23. Densidades para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		**Líquido (kg/L)[b]**		**Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]**		**Líquido (lb/gal)[b]**	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Combustibles basados en el carbón								
Carbón de antracita								
Carbón bituminoso Carbón sub-bituminoso								
Carbón de lignito								
Carbón de coque Combustible patentado								
BKB								
Combustibles basados en el gas natural[c]								
Gas natural	0.6-0.9	0.7			0.037-0.055	0.043		

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Gas natural seco	0.6-0.9	0.7				0.037-0.056	0.043	
Metano	-	0.67				-	0.042	
Etano	-	1.3			-	0.079		
Propano	-	1.9				-	0.12	
Butano	-	2.5				-	0.16	
Isobutano	-	2.5				-	0.16	
n-Butano	-	2.5				-	0.16	
Líquidos del gas natural			0.42-0.54	0.47			3.5-4.5	3.9
Combustibles basados en el petróleo								
Petróleo crudo			0.7-0.9	0.8			5.8-7.5	6.7
Gasolina de motor/petrol			0.73-0.76	0.74			6.1-6.3	6.2
Gasolina de aviación			0.7-0.72	0.71			5.8-6.0	5.9
Destilados			0.82-0.95	0.84			6.8-7.9	7.0
Combustóleo No.1			0.82-0.85	0.84			6.8-7.1	7.0
Combustóleo No.2			0.82-0.85	0.85			6.8-7.1	7.1
Combustóleo No.4			0.91-0.95	0.93			7.6-7.9	7.8
Destilados residuales			0.93-1.03	0.94			7.8-8.6	7.8
Combustóleo No.5			0.93-0.95	0.94			7.8-7.9	7.8
Combustóleo No.6			0.89-1.01	0.94			7.4-8.5	7.8
Keroseno para jet			0.76-0.83	0.79			6.3-6.9	6.6
Keroseno (otro)			0.79-0.82	0.80			6.6-6.8	6.7
Coque de petróleo								
Gas LP			0.53-0.55	0.54			4.5-4.6	4.5
Nafta			0.75-0.82	0.77			6.3-6.8	6.4
Asfalto/bitumen								
Pitch								
Lubricantes			0.8-1.1	1.0			6.7-9.2	8.3
Ceras								
Shale oil (liquid)			0.96-1.00	1.0			8.0-8.3	8.3
Oil shale								
Otros combustibles								
Peat[b]								
Plásticos de desperdicio								
Alquitrán								
Combustible derivado de llantas								
biomasa								
Madera (seca)								
Madera (húmeda)								

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Fuelwood (approx. 20% humedad)								
Licor negro								
Gas de vertedero[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.075	0.056		
Biogás de tratamiento de aguas[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.076	0.056		
Biodiesel			0.96-1.00	0.85			6.9-7.2	7.0
Turpentina			-	0.87			-	7.2
Aceites vegetales			0.96-1.00	0.90			7.4-7.5	7.5

a Los valores de densidad son muy sensibles a los cambios en la temperatura y presión. Los valores mostrados son a temperatura ambiente y presión atmosférica estándar
b Seco a menos que se mencione lo contrario
c A temperatura ambiente y presión atmosférica estándar

La SEMARNAT utiliza los factores del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero. Para otros contaminantes se puede recurrir al AP42 Sección I "External combustión sources" y en la sección III "Stationary internal combustión sources". El compilado de factores de emisión del WebFIRE incluye a todos presentes en el AP42 y otros usados en donde se pueden consultar de forma rápida.

Emisión de dioxinas y Furanos (PNUMA)

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), división de Tecnología, Industria y Economía dentro del marco del Programa Interinstitucional para el manejo adecuado de los productos químicos (IOMC que es un acuerdo de colaboración entre el PNUMA, OIT, FAO, OMS, ONUDI, UNITAR y OCDE), publicó en diciembre del año 2005, el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos que muestra los resultados de estudios realizados para identificar y cuantificar la emisión de dioxinas y furanos en la industria mediante herramientas de cálculo como factores de emisión, mismos que se muestran a continuación, (PNUMA, 2005).

Nota importante de las Naciones Unidas sobre la información presentada: Con el fin de evitar errores en el uso de esta información, es necesario que los usuarios lean y comprendan el documento fuente, (PNUMA, 2005), antes de utilizar la información de factores de emisión presentada en el mismo.

Recuadro 24. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de incineración de desechos. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
								Residuo	
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Cen.vol.	Cen.dep
1			**Incineración de desechos**						
	a		**Incineración de desechos sólidos municipales**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	3,500		NA	NA	0	75
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	500	15
		3	Combustión controlada, buen SCCA	30		NA	NA	200	7
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.5		NA	NA	15	1.5
	b		**Incineración de desechos peligrosos**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	35,000		NA	NA	9,000	
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	900	
		3	Combustión controlada, buen SCCA	10		NA	NA	450	
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.75		NA	NA	30	
	c		**Incineración de desechos médicos**						
		1	combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	40,000		NA	NA		200
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	3,000		NA	NA		20
		3	Combustión controlada en lotes, buen SCCA	525		NA	NA	920	
		4	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	d		**Incineración de agregados ligeros**						
		1	Combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	1,000		NA	NA	ND	ND
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	50		NA	NA		
		3	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	e		**Incineración de lodos de alcantarilla**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	50		NA	NA	23	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	4		NA	NA	0.5	
		3	Estado del arte, SCCA completo	0.4		NA	NA	0.5	

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo Cen.vol.	Residuo Cen.dep
	f		**Incineración de desechos de madera y de biomasa**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	100		NA	NA	1,000	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	10		NA	NA	10	
		3	Estado del arte, SCCA completo	1		NA	NA	0.2	
	g		**Combustión de carcasas de animales**						
		1	Hornos antiguos, por lotes, en lotes, sin/escaso SCCA	500		NA	NA		
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	50		NA	NA		
		3	Estado del arte, SCCA completo	5		NA	NA		

Recuadro 25. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de metales ferrosos y no ferrosos (incluye tratamientos superficiales en inmersiones calientes). Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
2			**Producción de metales ferrosos y no ferrosos**					
	a		**Sinterización de hierro**					
		1	Alto reciclado de desechos, incl. materiales contaminados por aceite	20	ND	ND	ND	0.003
		2	Escaza utilización de desechos, planta bien controlada	5	ND	ND	ND	0.003
		3	Alta tecnología, reducción de emisiones	0.3	ND	ND	ND	0.003
	b		**Producción de coque**					
		1	Sin limpieza del gas	3	0.06	ND	ND	ND
		2	SCCA con postcombustión/retención del polvo	0.3	0.06	ND	ND	ND
	c		**Plantas de producción de hierro y acero y fundiciones**					
			Plantas de hierro y acero					
		1	Chatarra sucia, pre tratamiento de la chatarra, controles limitados	10	ND	ND	NA	15

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		2	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión y filtro de tela	3	ND	ND	NA	15
		3	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión, hornos BOF, EAF	0.1	ND	ND	NA	1.5
		4	Altos hornos con SCCA	0.01	ND	ND	NA	ND
			Fundiciones					
		1	Cubilote de aire frío o tambor rotatorio sin SCCA	10	ND	ND	ND	ND
		2	Tambor rotatorio, filtro de tela	4.3	ND	ND	NA	0.2
		3	Cubilote de aire frío, filtro de tela	1	ND	ND	NA	8
		4	Cubilote de aire caliente u horno de inducción, filtro de tela (fundería)	0.03	ND	ND	NA	0.5
			Plantas de galvanizado por inmersión en caliente					
		1	Instalaciones sin SCCA	0.06	NA	NA	NA	ND
		2	Instalaciones sin etapa de desengrasado, buen SCCA	0.05	NA	NA	NA	2,000
		3	Instalaciones con etapa de desengrasado, buen SCCA	0.02	NA	NA	NA	1,000
	d		**Producción de cobre**					
		1	Sec. Cu - tecnología básica	800	ND	ND	ND	630
		2	Sec. Cu - bien controlada	50	ND	ND	ND	630
		3	Sec. Cu - control óptimo de PCDD/PCDF	5	ND	ND	ND	300
		4	Fundición y moldeado de Cu/aleaciones de Cu	0.03	ND	NA	NA	ND
		5	Cu primario, bien controlado, con alimentación de materiales secundarios	0.01	ND	NA	NA	ND
		6	Fundición primaria de cobre sin alimentación de materiales secundarios	ND	ND	NA	NA	NA
	e		**Producción de aluminio**					
		1	Procesamiento de chatarra de Al, tratamiento mínimo de material de entrada y simple retención del polvo	150	ND	NA	NA	200
		2	Tratamiento la chatarra bien controlado, buen SCCA	35	ND	NA	NA	400

Cat.	Subcat.	Sub categorías de fuentes		Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
		Clase		Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		3	Tratamiento la chatarra bien controlado, filtro de manga, inyección de cal	5	ND	NA	NA	100
		4	Proceso optimizado para el abatimiento de PCDD/PCDF	1	ND	NA	NA	100
		5	Secado de virutas, raspaduras (plantas simples)	5	ND	NA	NA	NA
		6	Desengrasado térmico, horno rotativo, postcombustión, filtro de manga	0.3	NA	NA	NA	NA
		7	Plantas de aluminio primario puro	ND	NA	NA	NA	ND
	f		**Producción de plomo**					
		1	Producción de Pb a partir de chatarra separadores de batería de PVC	80	ND	NA	NA	ND
		2	Producción de plomo a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 algún SCCA	8	ND	NA	NA	5
		3	Producción de Pb a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 en hornos modernos, con depurador	0.5	ND	NA	NA	ND
		4	Producción de plomo primario	0.3	ND	NA	NA	ND
	g		**Producción de zinc**					
		1	Horno sin ningún control de polvo	1,000	ND	NA	NA	ND
		2	Hornos de briquetado en caliente/rotativos, control básico	100	ND	NA	NA	ND
		3	Controles de contaminación completos,	5	ND	NA	NA	ND
		4	Fusión del zinc	0.3	ND	NA	NA	ND
		5	Producción de zinc primario	ND	ND	NA	NA	ND
	h		**Producción de bronce y latón**					
		1	Eliminación térmica de aceites de las virutas	2.5	NA	NA	NA	NA
		2	Hornos de fundición simples	10		NA	NA	ND
		3	Chatarra mezclada, hornos de inducción, filtros de tela	3.5	ND	NA	NA	125
		4	Equipos sofisticados, como hornos de inducción con SCCA	0.1	ND	NA	NA	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
	l		**Producción de magnesio**					
		1	Producción mediante termo tratamiento de MgO/C en Cl_2; sin tratamiento del efluente, deficiente S CCA	250	9,000	NA	ND	0
		2	Producción mediante de MgO/C en Cl_2, control completa de la contaminación	50	24	NA	ND	9,000
		3	Proceso de reducción térmica	3	ND	NA	NA	ND
	j		**Producción térmica de metales no ferrosos (ej. Ni)**					
		1	Chatarra contaminada, simple o ningún SCCA	100	ND	ND	ND	ND
		2	Chatarra limpia, buen SCCA	2	ND	ND	ND	ND
	l		**Trituradora (p.ej. automóviles)**					
		1	Plantas de desguaces de metales	0.2	NA	NA	ND	ND
	m		**Recuperación térmica de cobre de cables**					
		1	Quema de cables a cielo abierto	5,000	ND	ND	ND	ND
		2	Horno básico con postcombustión y depurador húmedo	40	ND	NA	ND	ND
		3	Quema de motores eléctricos y zapatas de freno, etc.; dotado de postcombustión	3.3	ND	NA	ND	ND

Recuadro 26. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de energía y calefacción. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/TJ)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
3			**Generación de energía y calefacción**					
	a		**Centrales eléctricas de combustibles fósiles**					
		1	Calderas de energía que queman conjuntamente desechos/ combustible fósil	35	ND	NA	NA	ND
		2	Calderas de energía que queman carbón	10	ND	NA	NA	14
		3	Calderas de energía que queman	2.5	ND	NA	NA	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/TJ)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
			aceite pesado					
		4	Plantas de generación de energía que queman esquisto bituminoso	1.5	ND	NA	NA	ND
		5	Calderas de energía que queman aceite ligero/ gas natural	0.5	ND	NA	NA	ND
	b		**Centrales eléctricas de biomasa**					
		1	Calderas alimentadas por biomasa (ex. madera)	500	ND	NA	NA	ND
		2	Calderas alimentadas por madera limpia	50	ND	NA	NA	15
	c		**Combustión de gas proveniente de rellenos sanitarios, biogás**					
		1	Calderas que queman gas de relleno/biogás, motores/turbinas/antorchas, quema con llama	8	ND	NA	NA	NA
	d		**Combustión de biomasa para uso doméstico (calefacción, cocina)**					ng EQT/kg cenizas
		1	Estufas alimentadas por madera contaminada/ biomasa	1,500	ND	NA	NA	1,000
		2	Estufas alimentadas por madera virgen/biomasa	100	ND	NA	NA	10
	e		**Calefacción doméstica-combustibles fósiles**					ng EQT/kg cenizas
		1	Estufas que queman carbón con alto contenido de cloro	15,000	ND	NA	NA	30,000
		1	Estufas que queman carbón	100	ND	NA	NA	5,000
		2	Estufas que queman petróleo	10	ND	NA	NA	NA
		3	Estufas que queman gas natural	1.5	ND	NA	NA	NA

Recuadro 27. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
4			**Producción de productos minerales**					
	a		**Hornos de cemento**					
		1	Hornos de ejosa vertical	5	NA	NA	ND	ND
		2	Hornos antiguos húmedos, temperatura del PES>300 °C	5	NA	ND	ND	NA
		3	Hornos húmedos, temperatura PES/FT de 200 °C a 300ºC	0.6	NA	ND	ND	NA
		4	Hornos húmedos, temperatura de PES/FT <200ºC y todos los tipos de hornos secos con pre calcinador/pre calentador, temperatura <200ºC	0.05	NA	ND	ND	NA
	b		**Cal**					

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	10	ND	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.07	ND	ND	ND	ND
	c		**Ladrillos**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	d		**Vidrio**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.015	NA	ND	ND	ND
	e		**Cerámica**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	f		**Mezclado de asfalto**					
		1	Planta de mezclado sin depuración de gases	0.07	NA	ND	ND	ND
		2	Planta de mezclado con filtro de tela, depurador húmedo	0.007	NA	ND	ND	0.06
	g		**Procesamiento de esquistos bituminosos**					
		1	Fraccionamiento térmico	ND	ND	ND	ND	ND
		2	Pirolisis de esquistos bituminosos	0.003	NA	ND	0.07	2

Recuadro 28. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
5			**Transportes**					
	a		**Motores de 4 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	2.2	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	0.1	NA	NA	NA	NA
		3	Combustible sin plomo, con catalizador	0.00	NA	NA	NA	NA
	b		**Motores de 2 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	3.5	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	2.5	NA	NA	NA	NA
	c		**Motores diesel**					

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		1	Motores diesel	0.1	NA	NA	NA	ND
	d		**Motores de aceite pesado**					
		1	Todos los tipos	4	NA	NA	NA	ND

Recuadro 29. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de combustión a cielo abierto. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
6			**Procesos de combustión a cielo abierto**					
	a		**Quemas/fuegos de biomasa**					
		1	Incendios forestales	5	ND	4	NA	ND
		2	Incendios de praderas y brezos	5	ND	4	NA	ND
		3	Quema de residuos agrícolas (en el campo), impactados, en condiciones deficientes de combustión	30	ND	10	NA	ND
		4	Quema de residuos agrícolas (en el campo), no impactados	0.5	ND	10	NA	ND
	b		**Incendios, quema de desechos, incendios de vertederos, incendios industriales, incendios accidentales**					
		1	Incendios de vertederos	1,000	ND	600	NA	600
		2	Incendios accidentales de viviendas, fábricas	400	ND	400	NA	400
		3	Quema no controlada de desechos domésticos	300	ND	600	NA	600
		4	Incendios accidentales de vehículos (por vehículo)	94	ND	18	NA	18
		5	Quema de madera a cielo abierto (construcción/demolición)	60	ND	10	NA	10

Recuadro 30. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
7			**Producción de químicos y bienes de consumo**					
	a		**Fábricas de pasta y papel***					
			Calderas (per tonelada de pulpa))					
		1	Calderas de licor negro, quema de lodos y madera	0.07				NA
		2	Calderas de cortezas solamente	0.2				50

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
			Descargas acuosas y productos					
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibras no madera, impactadas		ND		30	ND
		2	Proceso kraft, antigua tecnología (Cl2)		4.5		8	4.5
		3	Proceso kraft, tecnología mixta		1		3	1.5
		4	Papeles/pastas al sulfito, antigua tecnología		ND		1	ND
		5	Proceso kraft, moderna tecnología (ClO_2)		0.06		0.5	0.2
		6	Papel al sulfito, nueva tecnología (ClO2, TLC)		ND		0.1	ND
		7	Pasta reciclada		ND		1	ND
		8	Papeles reciclados provenientes de desechos de papel contaminados		ND		10	
		9	Papeles/pulpas recicladas de papeles modernos		ND		3	ND
	b		**Industria química**					
			Pentaclorofenol (PCP)					
		1	Producción europea/americana (cloración de fenol con Cl_2)				2,000,000	
		2	Producción china (termólisis de HCH)				800,000	
		3	PCP-Na				500	
			Bifenilos policlorados (BPC)					
		1	Poco clorado, como Clophen A30, Aroclor 1242				15,000	
		2	Clorado medio, como Clophen A40, Aroclor 1248				70,000	
		3	Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254				300,000	
		4	Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260				1,500,000	
			Plaguicidas clorados					
		1	Acido, 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), puro				7,000	
		2	2,4,6-triclorofenol (2,4,6-PCPh)				700	
		3	Dichlorprop				1,000	
		4	Acético, 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)				700	
		5	Eter, 2,4,6-trichlorofenil-4'-nitrofenilo (CNP = cloronitrofen)					
			Antiguo tecnología				300,000	
			Nueva tecnología				400	
			Cloroanilo					
		1	*p*-cloroanilo por cloración de fenol				400,000	
		2	*p*-cloroanilo por hidroquinona				100	
		3	Colorantes con base de cloroanilo (antiguo proceso, clase 1)				1,200	
		4	*o*-cloroanilo por cloración de fenol				60,000	
			Clorobencenos					
		1	p-diclorobencenos	ND	NA	NA	39	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		2	o-diclorobencenos	ND	NA	NA	0	ND
		3	1,2,4-Triclorobenceno	ND	NA	MA	0	3,000
			Producción de cloro alcali					
			Producción de cloro alcali usando ánodos de grafito	NA	NA	NA	NA	1,000
			ECD/VCM/PVC					
		1	Antigua tecnología, EDC/VCM/PVC		1	NA		ND
		2	Plantas modernas, EDC/VCM/PVC	0.4	0.5	NA	0.03	10
		3	Plantas modernas, PVC solamente	0.0003	0.03	NA	0.1	0.2
	c		**Industria de petróleo**					
		1	Todos tipos (antorchas) (µg EQT/TJ)**	8	NA	NA	NA	ND
	d		**Plantas textiles**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	100	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	0.1	ND
	e		**Plantas de cuero**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	1,000	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	10	ND

*Los factores de emisión se refieren a toneladas de pulpa secadas por aire (tSA)
*expresado en TJ. El factor de emisión en base al volúmen de gas quemado, es de 0,0003 µg TEQ/m³

Recuadro 31. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo (complemento). Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categoría	Vía posible de liberación (µg EQT/t)	
				Agua (pg EQT/L)	Residuo (µg EQT/t lodos)
7	a		Industria de pulpa y papel		
			Liberaciones al agua		
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibra distinta de madera, tratamiento con PCP	300	ND
		2	Proceso Kraft, tecnología antigua (Cl_2)	70	100
		3	Tecnología mixta (TLC pero parcialmente Cl_2 en la primer etapa)	15	30
		4	Papeles al sulfito, tecnología antigua (libre de cloro)	2	ND
		5	Proceso Kraft, tecnología moderna (ClO_2)		10
		6	Papeles al Sulfito, nueva tecnología (ClO_2,TLC)		ND
		7	Pasta termo mecánica		
		8	Papel reciclado de desecho de papel contaminado*	30	30
		9	Papel reciclado de papeles modernos	ND	ND

Recuadro 32. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de varios tipos. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
8			**Varios**					
	a		**Secado de biomasa**					
		1	Madera limpia	0.007	NA	ND	0.1	ND
		2	Forraje verde	0.1	NA	ND	0.1	ND
		3	Biomasa tratada con PCP o de otra manera	10	NA	ND	0.5	ND
	b		**Crematorios**					
		1	Sin control (por cremación)	90	NA	ND	NA	NA
		2	Control intermedio (por cremación)	10	NA	ND	NA	2.5
		3	Control óptimo (por cremación)	0.4	NA	ND	NA	2.5
	c		**Ahumaderos**					
		1	Combustión de madera tratada combinada de desechos	50	NA	ND	ND	2,000
		2	Combustible limpio, sin postcombustión	6	NA	ND	ND	20
		3	Combustible limpio, con postcombustión	0.6	NA	ND	ND	20
	d		**Residuos de limpieza en seco**					
		1	Textiles pesados, tratados con PCP, etc.	NA	NA	NA	NA	3,000
		2	Textiles normales	NA	NA	NA	NA	50
	e		**Consumo de tabaco**					
		1	Cigarros puros (por unidad)	0.3	NA	NA	NA	NA
		2	Cigarrillos (por unidad)	0.1	NA	NA	NA	NA

Recuadro 33. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de disposición final. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
9			**Manejo de desechos**		µg TEQ/m³			µg TEQ/m³
	a		**Lixiviado de rellenos**					
		1	Desechos peligrosos*	NA	0.2	NA	NA	50
		2	Desechos non peligrosos*	NA	0.03	NA	NA	6
	b		**Desagües de cloacas y tratamiento**					
		1	Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA				
			Sin evacuación de lodo	NA	0.005	NA	NA	1,000
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	1,000
		2	Ambiento urbano					

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
9			**Manejo de desechos**		µg TEQ/m³			µg TEQ/m³
			Sin evacuación de lodo	NA	0.002	NA	NA	100
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	100
		3	Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	10
	c		**Vertido al agua**					
			Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA	0.005	NA	NA	NA
			Ambiento urbano	NA	0.0002	NA	NA	NA
			Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	NA
	d		**Compostado**					
		1	Todas las fracciones orgánicas	NA	NA	NA	100	NA
		2	Desechos de jardín, cocina	NA	NA	NA	15	NA
		3	Materiales verdes; ambientes no impactados	NA	NA	NA	5	NA
	e		**Eliminación de desechos de aceites**					

*Sin remoción de lodos. Los lodos que se pierden en el sistema de canales o se remueven tienen que ser estimados. No hay una formula general para esta estimación.

Recuadro 34. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos generados en puntos calientes en la industria. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Producto (µg EQT/t)
10			**Identificación de puntos calientes**	
	a		**Sitios de producción de sustancias orgánicas cloradas**	
		1	Clorofenoles y derivados de PCB	
		2	Otras sustancias orgánicas cloradas	
	b		**Lugares de producción de cloro**	
		1	Con electrodos de grafito	
		2	Sin electrodos de grafito	
	c		**Preparación de fenoles/plaguicidas clorados**	
	d		**Lugares de aplicación de plaguicidas contaminados por dioxina**	
	e		**Fabricación de madera**	
		1	Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	
		2	Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	
	f		**Fabricación de madera**	
			Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	15,000
			Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	70,000
			Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254	300,000
			Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260	1,500,000
		1	Con derrames	

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Producto (µg EQT/t)
		2	Sin derrames	
	g		**Vertidos de desechos/residuos de categorías 1-9**	
	h		**Lugares de accidentes importantes**	
	i		**Dragado de sedimentos**	

DESARROLLO DE FACTORES DE EMISIÓN

PROTOCOLO GENERAL

Un factor de emisión es una herramienta para estimar la emisión de contaminantes al medio ambiente, generados durante un proceso productivo o actividad. Este factor, usualmente un número, relaciona una cierta cantidad de uno o más contaminantes liberados al medio ambiente con otro valor que a su vez se involucra un aspecto del proceso productivo o actividad realizada. En muchos casos, los usuarios de estos factores asumen que estos factores son un promedio de emisiones a largo plazo de las instalaciones o puntos de emisión de alguna categoría.

Para ciertas actividades, las emisiones se estiman a partir de ecuaciones empíricas. En el caso típico, éstas relacionan variables independientes de la fuente a sus emisiones. Dependiendo del criterio del usuario, estas herramientas pueden ser clasificadas como factores de emisión o no, la USEPA por ejemplo si los clasifica como tales aunque son relativamente pocos comparados con los primeros pues requieren de una mayor inversión y tiempo, por lo que sus resultados deben de valer la pena al estimar emisiones, cosa que no siempre se consigue. Otras herramientas de estimación tienen una mayor precisión y exactitud en la estimación de emisiones son los balances de materia y energía, consideraciones de ingeniería y modelos matemáticos generalmente aplicados a un programa de cálculo, estas herramientas en algunos casos, pueden simplificar su contenido hasta generar factores de emisión como los antes descritos, haciendo la estimación más simple y manteniendo un nivel de exactitud y precisión aceptables o incluso buenos.

Puesto que la generación de factores de emisión es una tarea que no puede generarse sin la participación de las personas involucradas en el proceso o actividad que genera emisiones, como investigadores, diseñadores, constructores, operadores entre otros. Las autoridades involucradas en la generación de políticas ambientales, (que también se relacionan con las económicas y sociales), alientan a dichas personas a participar. Todos pueden hacerlo (incluso deben hasta cierto punto), usualmente aquellos que operan los procesos o actividades generadoras, son los que más frecuentemente, en colaboración con alguna autoridad, generan estas herramientas por estar directamente en contacto con la fuente y lidiar con los diferentes aspectos de ella, entre ellos el ambiental. (Al menos lo mínimo pedido por las regulaciones ambientales actuales).

Para generar factores de emisión en una empresa, proceso o actividad que genera emisiones contaminantes, se tiene que hacer un esfuerzo que muchas veces está muy relacionado con el conocimiento y control del proceso productivo (generador de emisiones). El contar con un buen control y administración muchas veces hace más fácil es generar estos factores, a continuación se dan una serie de recomendaciones para que una empresa pueda contribuir con factores de emisión que mejoren la estimación de emisiones de contaminantes.

Política ambiental

Esta tarea consiste en fijar una política ambiental en la empresa que realiza el proceso o actividad generadora de emisiones, es decir, la empresa tiene que tomar una decisión sobre que tan importante es el aspecto ambiental es para ella y de qué forma va a empujarla (comunicación interna, asignación de responsabilidades, presupuestos, metas y objetivos, fechas límite, medición de avances) y manifestarla en hechos concretos (resultados cuantificables preferentemente).

Decisión

Para la generación de factores de emisión, muchas veces es necesario hacer un espacio en la política antes citada para la generación de herramientas de estimación de emisiones, en primera instancia para medir las propias y así poder detectar áreas de oportunidad y determinar medidas para mejorarlas. En segunda, para aportar la información generada y ayudar a la autoridad y a otras empresas para hacer estimaciones de emisión de contaminantes y/o mejorar las existentes.

Por lo general, las empresas de transformación (sector químico, metalúrgico, minero, petrolero entre otras) tienen actualmente una serie de políticas como la ambiental, la económica, de manejo de recursos, personal tecnología, entre muchas otras que se relacionan unas con otras, en donde se puede incluir este esfuerzo (si es que no se hace ya) o mejorarlo, por ejemplo para revisar los factores existentes, actualizarlos, publicarlos etc.

En algunas casos, el personal de investigación, ingeniería o algún otro, puede tener parte del trabajo hecho (incluso sin una política explicita de la compañía) por la naturaleza de sus responsabilidades, lo que hace que el trabajo más rápido, fácil y en ocasiones más barato.

Obtención de información

Ya que hay la decisión de hacer esta aportación, lo primero consiste en recolectar toda la información disponible al respecto, es decir, la información del proceso, de contaminantes que se puedan generar, los estudios que se han realizado (del proceso o actividad propia u otras similares), la información de instituciones dedicadas al medio ambiente (Como la USEPA de los Estados Unidos de América, los documentos del NPI de Australia, los documentos BREF de la Unión Europea y

generados (a partir de los BREF) por cada país (España y Alemania han desarrollado guías particulares para sus necesidades) entre otras (Canadá, Japón etc.).

Definición de un candidato para factor de emisión

A partir del análisis de la información, se determina que factores de emisión vale la pena generar. Esta decisión puede estar en función de los siguientes criterios:

1. De un área de oportunidad en las listas de factores de emisión existentes (USEPA, NPI, BREF, etc.) ya sea para generar uno no existente para el caso particular de la empresa o para mejorar actualizar algunos otros. Sobre todo para contaminantes regulados local, nacional o internacionalmente y/o particularmente agresivos para la salud humana y/o el medio ambiente en general.
2. Según la posibilidad de generar dados apropiados para el trabajo (o existencia de éstos), dependiendo de cuestiones técnicas.
3. Según los recursos económicos, humanos y tecnológicos estimados para la generación del trabajo.

Realización

Esta etapa depende de las previas y será en función a lo que se haya determinado, las actividades a realizar pueden ser desde la implementación de una bitácora de registro de emisiones clara y confiable con el posterior análisis matemático hasta la definición de un plan de muestreo, asignación de personal y recursos, contratación de expertos (particulares o con las autoridades correspondientes) y/o empresas para diversas tareas (equipo de muestreo adicional, laboratorios certificados).

Para validad, o incluso publicar el factor en algún documento oficial (como el AP42 de la USEPA), es importante tomar en cuenta los protocolos que el editor de dicho documento toma en cuenta para poder incluirlo y clasificarlo, la clasificación consiste en darle un valor de confianza o solidez para ser utilizado o no por un tercero y para poder, en algún momento, tener una idea o incluso un cálculo de la incertidumbre de los estimados de emisiones.

Nota: La validación de la forma de calcular o estimar emisiones es importante porque esta información es de interés para autoridades reguladoras de emisiones en todos los niveles y sirve para determinar políticas ambientales que buscan beneficiar a todos, por lo que es sumamente recomendable que se tomen en cuenta disipaciones de estos organismos (SEMARNAT, USEPA, NPI, BREF etc.).

Análisis de datos

Ya que se han obtenido los dados, o en algunos casos, se ha implementado el sistema de obtención de ellos (como los monitoreos continuos en línea), ahora se tiene que elegir un protocolo adecuado para generar el factor de emisión, esta forma depende mucho del tipo de información generada, se pueden usar desde promedios

aritméticos hasta ajustes de datos (regresiones polinomiales, logarítmicas, comparación de poblaciones etc.).

En el caso de que se esté haciendo un balance de materia y/o energía del proceso, los resultados de estos análisis sirven para poder afinar sus resultados, darles mayor solidez y en ocasiones a partir de estos balances, hacer factores de emisión.

Si se tiene algún algoritmo de cálculos de ingeniería o incluso un modelo matemático (implementado de alguna forma), los análisis sirven para comparar las predicciones hechas por estas herramientas con la realidad y afinar sus parámetros. En los últimos casos (balances, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos) por lo general el esfuerzo y costo del esfuerzo es mucho mayor al de solo generar factores de emisión, además la planeación de actividades suele ser considerablemente diferente (y algunas veces mucho más compleja) aunque se espera que los resultados sean notablemente más exactos y precisos.

En algunos casos, las herramientas muy precisas y exactas de estimación de emisiones no son más adecuadas que los factores de emisión para otras empresas que tienen procesos similares ya que requieren de más información, de un mayor conocimiento del proceso y muchas veces, aunque sean procesos similares, se tienen particularidades que el primer proceso (el que generó la herramienta) tiene o no respecto al segundo (el que tiene la empresa que quiere usar la herramienta), por lo que si del balance, cálculos de ingeniería o modelo matemático se pueden derivar factores de emisión más generales, la aportación a la comunidad es más útil.

Igual que en el caso anterior, es importante que el análisis de la información sea el adecuado para poder publicar el factor de emisión. Algunas instituciones como la EPA revisan los protocolos de análisis de datos (adecuados o aprobados) para publicar el factor de emisión y calificarlo.

Determinación de la herramienta (usualmente el valor del factor de emisión)

Ya con los análisis hechos adecuadamente se determina el valor del factor de emisión, se hace la clasificación (en el caso de la USPEA por lo pronto), se integra la documentación correspondiente de apoyo y de ser posible se compara con resultados de otros procesos similares.

Muchas veces, las instituciones ambientales (como la USEPA) toman los datos o “factores” (previamente escogidos) de distintas empresas o plantas con algún proceso o actividad similar para hacer un análisis más grande y determinar un factor más general. De ser el caso, este proceso se documenta también para hacerlo accesible al que requiera conocer como fue obtenido el factor de emisión en cuestión y determinar si es útil o no a sus intereses o al menos saber que tan confiable es.

Responsabilidad asociada al uso de factores de emisión generados por el usuario

Puesto que la generación de factores de emisión generados por la industria puede llegar a representar un conflicto de intereses al ser las emisiones de contaminantes (particularmente de algunos) un aspecto regulado y cuyo control y prevención puede implicar inversiones cuantiosas, es que se anima al industrial a ser responsable con su desarrollo y uso. También por este motivo es que instituciones como la USEPA tienen un sistema de reporte que documenta el desarrollo de estos factores de emisión para uso particular del que los creó (al menos) conocido como WebFIRE mediante el ERT (Electronic Reporting Tool). En México no existe todavía una estructura similar aunque si se le pide a la empresa que justifique con la SEMARNAT la estimación de sus emisiones y en este caso, la forma en que se desarrollo el factor de emisión propio.

En los Estados Unidos de América el mecanismo tiene un grado mayor de institucionalización y se describe brevemente ya que algo de su sistema se puede tomar como ejemplo (con las debidas proporciones y considerando las diferencias entre los dos países).

El ERT del WebFIRE es una aplicación hecha en Microsoft Access® hecha por la USEPA para ayudar a las empresas a planear y reportar los resultados de pruebas y monitoreos de emisiones (incluidos los enfocados a desarrollar factores de emisión). Esta aplicación reemplaza la planificación manual, la compilación de información y la elaboración del reporte, y las evaluaciones de calidad de los datos. Si es usado adecuadamente, el ERT también facilita la coordinación entre la empresa o instalación generadora de emisiones, el consultor o contratista encargado de las pruebas y la agencia de regulación (por ejemplo para cumplimiento y demostraciones) en la planificación y preparación de las pruebas de emisión. En la página de la USEPA están disponibles estas herramientas, que incluyen una versión en Microsoft Excel® del ERT y una lista de métodos de prueba de la USEPA.

El ERT documenta la siguiente información clave; parte de ella la requieren los métodos de prueba para fuentes (de contaminantes) estacionarios.

- Especificación del SCC (que es un código que describe su actividad industrial, Algunas empresas en México lo usan),
- Información del proceso sobre entradas de aire o venteos,
- Tasas de flujo durante la prueba,
- Descripciones de la fuente, unidad de proceso y sistemas de control asociados a la prueba,
- Fallos o anomalías de la operación del proceso durante la prueba,
- Diagrama de flujo del proceso,
- Lugares de muestreo,
- Métodos de prueba utilizados,
- Desviaciones hechas a partir de los métodos utilizados,
- Flujos de salida y concentraciones de contaminantes.

En el caso de México existen trámites que piden esta información para estudios de emisiones y hay empresas que los hacen que están debidamente capacitadas y acreditadas para apoyar a las generadoras (de emisiones). Sin embargo, para el asunto de generar factores de emisión todavía hay que trabajar y lo hecho por la USEPA puede servir de apoyo.

ANÁLISIS DE DATOS PARA LA GENERACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN

Una vez que se tiene la información de las pruebas de emisión, es necesario contar con una serie de herramientas para garantizar que la información sea filtrada y manejada adecuadamente con el fin de generar el factor de emisión deseado. A continuación se presentan varios protocolos usados por la USEPA para analizar la información generada (en corridas de prueba, operación normal etc.) y poderla manejar adecuadamente.

Procedimientos para manejar datos que están por debajo del límite inferior de detección de la prueba

En algunos casos, el resultado de las emisiones de un proceso o actividad, no es una tasa de emisión de algún contaminante, sino una determinación en la que el contaminante "objetivo" no se encuentra presente ni sobre el límite mínimo de detección (LMD) del método de laboratorio utilizado. El LMD es la concentración mínima de una sustancia que puede ser medida y reportada con un nivel de confianza (estadística) determinada de que se encuentra presente en una concentración mayor a cero. Cada método o análisis tiene un LMD según sus características. Para este tipo de análisis, el nivel de confianza pedido es del 99% (de ahí que la USEPA tenga una lista de métodos de prueba). En otras palabras, el LMD es la cantidad (o concentración) más pequeña de una sustancia que el método analítico puede distinguir de cero con el nivel de confianza especificado, de la lectura producida por una muestra "blanco" o muestra de control.

El LMD es un parámetro estadístico y no químico ni fisicoquímico. Un LMD puede variar de una sustancia a otra y de un proceso de muestreo y análisis a otro. La variabilidad se debe a los analistas involucrados en el proceso, los equipos, sustancias químicas y procedimientos de control y aseguramiento de calidad empleados. En cada corrida es importante que se conozca el LMD definido con el intervalo de confianza seleccionado para poder procesar adecuadamente los resultados que están debajo de éste. Llamados DLD (debajo del límite de detección) para fines de este documento.

La USEPA ha desarrollado procedimientos específicos para los casos en donde algunos o todos los resultados recopilados de las pruebas o mediciones son DLD y posiblemente se incluyan en un juego de datos a usarse para desarrollar un factor de emisión. Estos son los siguientes.

Recuadro 35. Criterios usados por la USEPA para manejar colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión, que contienen datos por debajo del límite de detección de la prueba analítica usada. Con información de la USEPA

Tipo de colección de datos	Procedimientos para manejar los datos
En la colección de datos todos están DLD	No se determina un factor de emisión; Se reporta que el factor esta DLD y el valor del LMD se agrega a los comentarios
La colección de datos contiene algunos valores DLD. Si el total de valores, después de eliminar aquellos superfluos, es de10 o menos	El factor de emisión se calcula usando los valores por encima del límite de detección y usando ½ del LMD para cada valor DLD siempre y cuando el ½ del LMD es igual o menor al dato más alto de la colección. Cuando el ½ del LMD es mayor al valor más alto de la colección. El valor DLD es excluido
La colección de datos contiene datos DLD y después de eliminar aquellos superfluos, es de 11 o más.	Se excluyen del cálculo todos los valores DLD. Se toman en cuenta los demás

La USEPA considera que cada valor en una lista se integra como el promedio de al menos 3 corridas o tomas. Por lo que una colección de 10 valores o datos proviene de 30 muestras individuales. Esto es importante tomando en cuenta el teorema del límite central que dice a grandes rasgos que si se tienen 30 o más muestras individuales, la distribución de éstas se asemeja a una distribución normal (en caso de que esta distribución describa a la población) en cuyo caso las características estadísticas son fácilmente identificables y confiables.

El término “corrida” se refiere concretamente al tiempo requerido para recolectar la muestra y a la cantidad de contaminante emitido en ese tiempo. El término “prueba” se refiere al tiempo en el cual se realizan corridas separadas se realizan. (Generalmente son 3) así como al promedio aritmético del contaminante emitido en ese periodo de tiempo.

Procedimientos para determinar valores fuera de tendencia

Después de que una colección de datos se ha seleccionado para ser la base del desarrollo de factores de emisión y el análisis de valores DLD se ha realizado, es necesario hacer una serie de pruebas que identifiquen valores en la colección de datos que no se conforman o integran en la tendencia o patrón establecido por los otros considerados. (Llamados “outliners” en inglés) Varias de estas pruebas estadísticas están incorporadas al WebFIRE de la USEPA.

Los datos de emisiones por lo regular forman distribuciones logarítmicas normales, por lo tanto, es razonable suponer que las pruebas estadísticas para determinar valores fuera de patrón son las adecuadas para la mayoría de los casos y que las correspondientes colecciones de datos obtenidas forman distribuciones logarítmicas normales a las que se les pueden aplicar las siguientes pruebas.

La prueba Q de Dixon se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 3 a 6 intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales. La prueba de Grubbs se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 7 o más intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales.

La USEPA en su aplicación WebFIRE utiliza una alfa de "0.20" lo que quiere decir que está dispuesta a correr un riesgo del 20% de rechazar un valor válido. Para fines de generación de factores de emisión, la USEPA sugiere incluir todos los valores de corridas individuales (incluso aquellos considerados por otros como fuera de patrón si es que los valores aun son identificables) en el cálculo de los promedios de pruebas antes de aplicar la prueba de valores fuera de patrón.

De forma general, el WebFIRE de la USEPA aplica el siguiente algoritmo. Si se tienen 3 o menos valores, no se hace la prueba de valores fuera de patrón ya que el análisis estadístico no puede determinar valores fuera de patrón para una muestra tan pequeña. Si hay de 3 a 6 valores en la colección de datos candidata a evaluar un factor de emisión, se aplica la prueba de Q de Dixon para detectar los valores fuera de patrón. Si hay 7 o más datos para el análisis, se utiliza la prueba de Grubbs para identificar los valores fuera de patrón. Para aplicar las pruebas antes mencionadas, se requieren de colecciones de datos que tengan logaritmos naturales ya que éstos son los que se usan en los cálculos.

Prueba de Dixon

La ecuación básica de esta prueba estadística es la siguiente:

$$Q_{EXP} = \frac{X_2 - X_1}{X_N - X_1}$$

Donde la "Q_{exp}" es el valor calculado a partir de la colección de datos experimentales. "N" es el número de valores que integran la colección de datos, arreglados en orden ascendente. "X_1" es el primer valor en la colección (ordenada), "X_2" es el segundo valor en la colección, "X_N" es el último valor en la colección. (los valores $X_{i...n}$ son en logaritmos naturales o base "e").

El valor de cada Q_{exp} se compara con la Q_{crit} que se encuentra en tablas de referencia para un nivel de confianza del 80% (para este caso, pues α=0.20) según el número de elementos o valores "N". Si $Q_{exp} > Q_{crit}$ entonces el valor (que es el logaritmo natural del promedio de 3 corridas por lo general) es considerado como fuera del patrón que el resto establece.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de datos y la prueba de Q de Dixon se repite hasta que ya no los haya o queden 3 datos. Cuando la colección de datos esté libre de estos valores, se puede proseguir con la generación del factor de emisión (el WebFIRE en este caso lo calcula, en muchos casos como un promedio de los dados que queden).

La prueba de Grubbs se define como:

$$G = \frac{MAX_1^N \left| Y_i - Y_{Avg} \right|}{s}$$

Donde "G" es el valor estadístico de la prueba, Y_{avg} es el promedio aritmético de la colección de datos, Yi es el valor i de la prueba y "s" es la desviación estándar de la colección. Si la G obtenida con la colección de datos candidata a generar un factor de emisión es mayor que la calculada mediante la siguiente ecuación, entonces la hipótesis de existencia de valores fuera de patrón es aceptada (o la hipótesis de no existencia de valores fuera de patrón es rechazada):

$$G > \frac{(N-1)}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}{N-2+t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}}$$

Donde la $t_{(\alpha/(2N),\ N-2)}$ representa el valor superior crítico de una distribución "t" con N-2 grados de libertad y un nivel de significancia de α/2N.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de valores y según el número de valores que queden se decide que hacer. Menos de 6 valores se aplica la prueba de Q de Dixon, 7 o más se repite la prueba hasta que no se encuentren valores fuera de patrón.

Desarrollo de factores de emisión y procedimientos de caracterización de la calidad de los datos a emplear

Dentro de procedimientos del WebFIRE de la USEPA para generar factores de emisión, está el determinar qué valores de los recolectados son los más adecuados para incluirse en el cálculo del factor de emisión y se basa en dos premisas:

1. Se prefieren datos de alta calidad sobre los de baja.
2. Se prefieren más datos sobre los menos.

Los conceptos anteriores se aplican y combinan con dos procedimientos estadísticos simples que derivan en el enfoque usado por el WebFIRE de la USEPA para asignar una calificación de calidad al factor de emisión derivado. Estas calificaciones (o caracterizaciones) de la calidad indican que tan bien el factor de emisión generado representa el promedio de las emisiones de una actividad o proceso industrial particular. Los conceptos son los siguientes:

1. ITR (Individual Test Rating) Es un parámetro que indica la calidad de los reportes de las pruebas de emisiones de una fuente (que puede ser una empresa perteneciente a una actividad industrial contaminante o una chimenea de una sola empresa). El valor se asigna con base en el nivel de documentación disponible en

el reporte de la prueba (de emisiones) entregada a la autoridad (en este caso la USEPA), el uso y apego a los métodos de referencia aplicables (de la USEPA) o en su defecto, al uso de otros métodos con presión y exactitud iguales o mejores a los anteriores (bien documentados), y a la operación (del proceso) y sistemas de control de emisiones en condiciones representativas. El valor del ITR va de 0 a 100 (peor a mejor).

La evaluación de ITR se hace en dos partes, en la primera se revisa solamente que tan completa es la información mediante una lista de revisión, se asignan puntos cada aspecto pedido en el reporte (descripción de la locación de la prueba, descripción detallada de las condiciones de muestreo etc.) y el total de puntos obtenidos se divide entre el total posible y el resultado se multiplica por 0.75.

Posteriormente, el estado revisa la información (la USEPA) y asigna puntos adicionales si la información es correcta, entendible y adecuada, o quita puntos si no lo es (contiene errores, está incompleta etc.). Al final se suman los puntos obtenidos (y sustraídos), se divide el resultado entre el total máximo posible y el resultado se multiplica por 0.25 y se suma a los primeros. Así la calificación máxima del ITR es de 100 puntos. En los documentos de la USEPA se pueden ver más detalles si es necesario, en este documento solo se explica el procesamiento con fines de tomar lo que sea aplicable en México para el desarrollo de factores de emisión.

2. CTR (Composite Test Rating) Es básicamente un promedio ponderado que sirve como indicador de calidad de los grupos de reportes de pruebas. En otras palabras, sirve para evaluar que tanto sirve un determinado grupo de datos para generar un factor de emisión que busca ser representativo de ellos (el grupo de datos puede ser la serie de valores como FE de distintas plantas (industrias) de una actividad industrial determinada (SCC)).

3. FQI (Factor Quality Index) Es un indicador numérico que indica que tan bueno es un dato (en este caso puede ser un FE obtenido en alguna fuente) para representar a toda la población. Este factor se puede comparar al error estándar del promedio ($s/(N)^{1/2}$) que básicamente indica el nivel de confianza que se puede esperar al estimar un promedio (en este caso un dato, un FE de una fuente en particular) de una serie de muestras obtenidas de una población. Entre más pequeño sea el valor del error estándar, el promedio será más representativo de esa colección de muestras y por ende de la población (suponiendo que fueron adecuadamente tomadas, evaluadas etc.). Para el caso del FQI el valor mínimo asociado con las pruebas de emisiones (que lo generan) indica que dichas fuentes son las más adecuadas para derivar un factor de más calidad, con mayor precisión y exactitud para representar a las fuentes que operan en condiciones representativas. La forma de disminuir el FQI es mediante el aumento de la calidad de las pruebas aportadas y mediante el aumento del número de éstas.

4. Nivel de calidad de factores de emisión. Es un criterio de la USEPA que se asigna a partir de los cálculos anteriores para discriminar los resultados. Se tienen 3 áreas que son:

   - Altamente representativo, se asigna a los factores con el valor del FQI más bajo.
   - Moderadamente representativo, se asigna a los factores con valores de FQI intermedios.
   - Pobremente representativo se asigna a factores con los valores más altos del FQI.

5. Criterio de límites. Se refiere a las condiciones específicas para determinar hasta qué punto se le asigna un criterio de calidad a un factor de emisión. Según la experiencia de la USEPA al generar factores de emisión, las siguientes ecuaciones determinan los límites de las zonas de calidad de los factores de emisión.

   Recuadro 36. Resumen de las ecuaciones que determinan las fronteras entre los diferentes niveles de calidad de los FE analizados con poblaciones de más de 15 fuentes y con 15 o menos. Tomada de la USEPA.

Número de fuentes…	**Ecuaciones de frontera entre diferentes niveles de calidad**	
	Frontera entre pobre y moderadamente representativo	**Frontera entre moderada y altamente representativo**
Más de 15	FQI=0.5774 $N=30{,}000CTR^{-2}$	FQI=0.3015 $N=11{,}000CTR^{-2}$
15 o menos	FQI=1.0 $N=30{,}000CTR^{-2}$	FQI=0.5774 $N=30{,}000CTR^{-2}$

   El criterio es permitir el desarrollo de factores de emisión altamente representativos mediante pruebas muy bien documentadas, soportadas y verdaderamente representativas sin tener que cargar con un número excesivo de ellas.

Procedimiento

Los siguientes pasos resumen el cálculo específico y el proceso de caracterización de la información, llevados a cabo por la USEPA a través de WebFIRE para calcular o revisar un factor de emisión.

- Se agrupan las colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión por contaminante, actividad industrial (SCC) y tipo de dispositivo de control de emisiones. Los siguientes pasos se realizan por estos grupos (contaminante/SCC/Sistema de control).

- La colección de datos se somete al análisis de DLD y posteriormente al de valores fuera de patrón (outliners).

- La colección de datos se ordena en orden descendente por ITR como criterio primario y por valor como criterio secundario.

- Se calcula el CTR de cada combinación de datos potencialmente a incluir en el cálculo del factor de emisión. Por ejemplo, si la lista tiene 20 elementos (pruebas, valores medios provenientes de distintas empresas de la misma actividad industrial etc.) se calculan 19 CTR, empezando con los dos primeros datos, luego con los siguientes 3, luego con los siguientes 4, hasta incluir los 20. (el CTR del primero se puede hacer aunque no tiene mucho sentido para este análisis). La forma de calcular cada CTR es la siguiente:

$$CTR_n = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{ITR_i}\right)^2}{N}\right]^{-0.5}$$

  Donde CRT es el "Composite Test Rating" que asigna un valor de calidad al conjunto de datos analizados para ser usados en la generación de un factor de emisión. ITR es el "Individual Test Rating" que dice que tan bien documentado y soportado esta cada valor utilizado (que tan bueno es cada dato aportado por cada empresa del mismo SCC para el mismo contaminante) y "N" es el número de datos ("FE" individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado (se ve claramente en la lista de elementos ordenados, el elemento de ITR mayor tiene una N de 1, el segundo de 2 etc.).

- Ahora se calcula el FQI con cada CTR calculado previamente, esto indica que tan bueno es esa colección de datos para generar un FE mejor. La ecuación es la siguiente:

$$\text{FQI} = \frac{100}{(\text{CTR})\text{N}^{1/2}}$$

  Donde el CTR es el "Composite Test Rating" asociado a la lista conformada desde el elemento 1 (el de mayor ITR) hasta el correspondiente a ese CTR analizado. La "N" es el número de datos ("FE" individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado.

- El factor de emisión se calcula tomando en cuenta todos los datos que sirvieron para calcular el FQI más bajo. Esto incluye a todos aquellos datos con el ITR mayor al punto donde se obtuvo el FQI más bajo, que se localiza (de existir) antes de aquel (punto o dato) en donde FQI se incrementa de nuevo. Los valores que están ubicados posteriormente a esta inflexión no se toman en cuenta en el cálculo del factor de emisión. La USEPA tiene distinción entre colecciones de datos de 16 o más y 15 o menos ya que en la clasificación de actividades industriales (emisoras de contaminantes) existen algunas que tienen 15 o menos empresas que generan contaminantes.

Nota: estos procedimientos estadísticos se pueden aplicar a distintos niveles, la USEPA los usa para obtener factores de emisión a partir de valores promedio (FE "locales" o particulares de una planta o empresa) de actividades industriales del mismo SCC, contaminante y sistema de control.

Procedimiento estadístico para determinar combinaciones de datos validas

Al hacer factores de emisión con frecuencia, se hace necesario revisar periódicamente los ya existentes para corregirlos o mejorarlos (si es necesario). Para ello es necesario determinar si una nueva colección de datos puede ser combinada con otra ya existente. Los procedimientos estadísticos aplicables se deben usar con cautela y estudiando caso por caso, principalmente para determinar con claridad si la nueva colección de datos corresponde al mismo tipo de emisiones, con las mismas unidades, controles, proceso productivo y condiciones de operación que la colección previa. Los procedimientos estadísticos por si solos no pueden hacer esta diferenciación que es crucial para obtener factores de emisión de calidad.

Cuando se determina que una colección de datos puede integrarse a otra, entonces ambas se integran para formar una colección mayor conocida como "pool". Los valores contenidos en un pool son preferidos sobre los individuales (de una sola colección de datos) ya que son más adecuados para estimar la varianza de la población original. En algunos casos un valor simple (como el promedio de una prueba de emisiones) se compara con otros valores. Bajo estas circunstancias, el valor simple debe de ajustarse a múltiples valores para tener suficientes datos para calcular la varianza.

La forma más simple de determinar si una colección nueva puede combinarse con una previa es mediante una prueba de "t de student". Siempre y cuando se haya determinado que las listas tienen las características adecuadas para ser combinadas. El procedimiento seguido por la USEPA es el siguiente.

- Conseguir toda la información de las pruebas de emisión, de ser posible, obtener los valores de las pruebas de las corridas individuales, no solo de la prueba (que usualmente es el promedio de 3 corridas diferentes) y usar los valores de las corridas para hacer la prueba. Si solo se tiene el valor de la prueba, este valor se usa 3 veces para representar el valor de cada corrida.

- Se hace la hipótesis nula (los promedios de las dos colecciones de datos son iguales) y la alterna (los promedios de las dos colecciones no son iguales).

- Se hace la prueba de la t de Student a las dos colecciones asumiendo varianzas diferentes. Para ello se busca la "$t_{crítica}$" con un valor de 0.2 de significancia (20% de riesgo de no incluir un dato válido) y según el numero de grados de libertad (número de valores o elementos de cada colección menos 1). Si el resultado de la prueba es mayor al valor crítico, se asume que las dos colecciones no tienen

promedios iguales y por lo tanto no deben ser combinadas. En caso contrario ($t_{prueba} <= t_{crítica}$) entonces si se pueden combinar.

- Al formar la nueva colección de datos combinados (llamada ahora “pool”) se pueden hacer los análisis de valores DLD y de valores fuera de patrón para prepararla para procesos posteriores.

ANEXO III

RESUMEN DE LA GENERACIÓN DE CONTAMINANTES EN EL SECTOR DE ASBESTO

De la recopilación de información de procesos y operaciones conexas utilizadas en el sector de asbesto, se obtiene el siguiente recuadro que resume la generación de contaminantes y su correspondiente emisión a diferentes medios.

Recuadro 37. Resumen de la generación de contaminantes, el medio al que se emiten y presencia de sustancias RETC, en la industria del asbesto

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
EXTRACCIÓN DE ASBESTOS				
Perforación y demolición de la *roca madre*	Asbesto, gases de combustión[2]	Sólidos, metales pesados (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb)	Residuos de baterías, ácido sulfúrico, lubricantes, aceites, fluidos hidráulicos.	Asbesto, CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Carga y transporte	Asbesto	Fluidos hidráulicos		Asbesto
Trituración				
Secado y almacenamiento	Asbestos. Gases de combustión[9], asbesto		Cenizas	Asbestos
Tamiz y rodillos	Asbestos			
Recuperación de fibra y desecho de minerales	Asbestos, metales pesados (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb)	Partículas capturadas (asbestos, metales pesados)	Residuos de minerales (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb), asbestos	Asbestos, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Separación de fibras	Asbestos			Asbestos
Filtros	Asbestos			Asbestos
Bandas transportadoras	Asbestos			Asbestos
Embalaje	Asbestos			Asbestos
Depósito y disposición de minerales de desecho	Asbestos		Asbestos	Asbestos
FABRICACIÓN DE PRODUCTOS DE ASBESTOS-CEMENTO				
Desembolsado	Asbestos	Asbestos	Asbestos	Asbestos
Desfibrado				
Preparación de la pasta	COV (fenol), PST (asbesto)			Asbestos, fenol
Formación de lámina y tubo	Asbesto, solventes			Asbestos
Curado	Gases de combustión[9]			Asbestos
Terminado	Asbesto	Sólidos, asbesto		Asbestos
Acabado	COV (fenol), PST	Sólidos suspendidos,	Residuos con asbesto,	Asbestos,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	(asbesto, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb)	metales pesados	minerales con metales pesados	fenol, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Reciclado	Asbesto			Asbestos
FABRICACIÓN DE HILOS DE ASBESTO				
Mezcla y extrusión (proceso húmedo)	COV (fenol) y resinas			Fenol
Cardado	Asbesto			Asbesto
Hilado				
Cordado				
Horneado	Gases de combustión[2]			
FABRICACIÓN DE PIEZAS DE FRICCIÓN				
Desembolsado Desfibrado	Asbesto	Asbesto	Asbesto	Asbesto
Preparación de mezcla	COV (fenol, acrilonitrilo, anilina, metanol, formaldehido), PST (asbesto)	Cianuros, restos de solventes y resinas (DQO)	Residuos de materiales (resinas, solventes, asbestos)	Asbesto, fenol, cianuros, anilina, formaldehido, acrilonitrilo
Prensado	Asbestos, COVs de solventes (fenol, acrilonitrilo, anilina, metanol, formaldehido)	Cianuros		Asbesto, fenol, cianuros, anilina, formaldehido, acrilonitrilo
Extrusión	COVs de solventes (fenol, acrilonitrilo, anilina, metanol, formaldehido)	Cianuros		Fenol, cianuros
Terminado	Asbesto	Sólidos, asbesto		Asbesto
Acabado	COV (fenol, acrilonitrilo, anilina, metanol, formaldehido), PST (asbesto)	Sólidos suspendidos, metales pesados		As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, fenol Asbesto, cianuros, anilina, formaldehido, acrilonitrilo
SERVICIOS AUXILIARES				
Zonas de almacenamiento	COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Transporte de compuestos orgánicos y otros	COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Vehículos de carga y transporte usados	Gases de combustión. Dioxinas y furanos	Fugas, líquidos de frenos		CO_2[9], dioxinas y furanos
Planta desmineralizado			Lodos de desmineralizado (sales,	

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
ra de agua			metales pesados, otras impurezas)	
PTAR	CH_4, N_2O, CO_2	Descargas de agua tratada (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, DQO, CN partículas)	Lodos de tratamiento (con contaminantes similares a los encontrados en el agua)	CH_4, N_2O, CO_2 As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, CN^-
Calderas y equipos de combustión[9]	Gases de combustión según el combustible usado[9], dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.	Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos
Planta auxiliar de energía eléctrica[9]	Gases de combustión según el combustible usado. SF_6, , dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.	Equipo eléctrico de desecho (BPC[10]) Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	SF_6[10], BPC[10] CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos
Mantenimiento[11]	Gases de combustión[9], de soldadura (CO_2, CO, NOx, O_3, humos metálicos que pueden incluir metales como Cd, Cr, Mn, Zn, Hg, Ni, Ti, V, Pb, Mb, Al, Fe, Sn, Be e In, partículas de C. SiO2, asbestos. F^-, Ar, He acroleína)	Aguas de desecho (DQO, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, partículas. Otros contaminantes según el caso)	Residuos de materias primas, insumos, productos, subproductos, (varía mucho según el caso) grasas, aceites, dioxinas y furanos) Material contaminado con diversas sustancias. Equipos contaminados de diversa índole (BPC, asbestos, etc.)	CO_2, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, asbestos, dioxinas y furanos, BPC (entre otros según aplique)
Servicios generales		Aguas municipales (DQO)	Residuos sólidos municipales	
Sistema contra incendios	Gases de combustión de motores de bombas	Fugas, derrames de agua contra incendio con aceites, grasas	Lubricantes de motores, líquidos de baterías	

Notas generales.

1. El impacto ambiental de los que los contaminantes mostrados aquí, se obtuvo a partir de las referencias utilizadas como fuente de información. En la descripción del proceso se dan mayores detalles sobre el

proceso y el impacto que genera. Si el lector desea más información, puede consultar las referencias.

2. La información aquí mostrada es representativa del sector y no exhaustiva, ya no se pudo obtener la información de (absolutamente) todos los procesos, variaciones, sistemas de control de emisiones, productos, tecnologías, técnicas ni contaminantes generados por todo el universo de industrias del sector, así como tampoco lo hacen las referencias que sirvieron de fuente a este documento (y ellas así lo aclaran también). Tampoco sustituye a la información que cada empresa, planta o unidad productiva tenga sobre sí mismo, solo pretende ayudar a disminuir los errores de llenado de la COA y aumentar la calidad de la información vertida en ella.
3. Los contaminantes presentados en esta tabla se pueden emitir en cantidades variables según las características particulares del proceso y sistemas de control de emisiones instalados, en el resumen de los procesos del sector se dan más detalles.
4. Los contaminantes mostrados aquí son generados por el proceso y operaciones conexas en operación normal, los contaminantes generados por equipos de combustión en donde los gases de combustión no tocan al proceso y solo dependen del tipo de combustible usado (principalmente al menos) se muestran en el recuadro siguiente.
5. Para aquellos establecimientos que por alguna razón o mejora hayan eliminado la emisión de un contaminante importante (como uno en la lista RETC), se sugiere que incluyan la información de la mejora y hagan algún comentario al respecto en el programa de reporte de la COA.
6. Por lo general, los lodos de tratamiento de aguas de un proceso, contienen los contaminantes encontrados en las descargas de agua de éste. Si se mencionan como residuos peligrosos es para resaltar alguna característica importante.
7. En instalaciones que manejan sustancias hidrocarburos, solventes o alguna otra sustancia volátil, es muy probable que haya emisiones fugitivas de algún tipo y en algún grado, dependiendo de las características de dichos fluidos, condiciones de operación y particularidades de la planta o unidad de proceso.
8. Para equipos de combustión en donde los gases generados no entren en contacto directo con las corrientes y materiales del proceso, el siguiente recuadro muestra la especiación de contaminantes presentes. Para la estimación de gases de efecto invernadero, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión del IPCC, en el anexo I de esta guía (y publicaciones oficiales del IPCC). Para otros contaminantes se pueden usar otras fuentes, como el AP-42 sección I y III.
9. Los BPC están prohibidos en México, actualmente muchas empresas ya los han sustituido. El SF_6 se usa en equipos de alto voltaje principalmente como dieléctrico, no todas las instalaciones lo contienen.
10. El servicio de mantenimiento puede generar además, los contaminantes propios de la industria a la que pertenezca.
11. El término “asbestos” incluye una familia de materiales cuya definición se encuentra en la descripción general de los procesos del sector.
12. La hidracina, usada como agente anti corrosión (en agua de calderas por ejemplo), ha sido sustituida en muchas empresas por algún derivado menos contaminante. El uso de anilina también ha disminuido por la misma razón, todavía no hay certeza de que su uso haya sido erradicado totalmente.

Recuadro 38. Especiación de contaminantes, emitidos por el uso de diferentes combustibles. Con información de (USEPA, 2005) y (ATSDR, 2007)

Combustible	Estado de agregación	Contaminantes generados
Carbón	Sólido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acetileno, etano, m-xileno, p-xileno, hexano, propano, propeno, acetileno, n-butano, buteno, isobutano, n-pentano, isopentano, metilciclopentano, **benceno**, tolueno, etilbenceno, o-xileno), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Carbón en suspensión	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (parafinas C7-C16, **metano**, etano, n-pentano**), arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo pesado	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acroleína[1], **metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo ligero	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona)
Diesel	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**formaldehido**, n-butano, hexano, n-pentano, isobutano, isómeros de pentano, isómeros de hexano, isómeros de heptano, isómeros de octano, propano y heptano) **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Gas de horno de coque	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, etano, etileno, propeno, acetileno, **benceno**)

Combustible	Estado de agregación	Contaminantes generados
Gas natural	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, n-butano, isómeros de pentano, **formaldehido**, n-pentano, propano, **benceno**, tolueno, ciclohexano, isómeros de hexano)
Gas de refinería	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (n-butano, etano, propano, n-butano, propeno, **formaldehido**, **metano**, isobutano)

1.- LA acroleína se puede generar en procesos de combustión diversos (ATSDR, 2007)
2.- Las especies resaltadas en letras "negritas" son RETC
3.- El término "NOx" se emplea para denominar todos los compuestos formados por reacción del oxígeno (O_2) con el nitrógeno (N_2). Entre ellos se encuentran el NO, NO_2, N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 y N_2O_5, pero sólo el bióxido de nitrógeno (NO_2) y óxido nitroso (N_2O), están incluidos en el listado RETC. Las emisiones de NOx provenientes de la combustión son principalmente en forma de NO y NO_2 (Calveras, 2006). Sin embargo la proporción entre ellos varía ampliamente entre 3 y 25% de NO_2; como regla general, se supone que el 3% de los NOx emitidos de calderas corresponde a NO_2 (INE-SEMARNAT, 2005), o bien que el 5% en procesos de combustión (USEPA, 2008).

Cuando en el texto se haga la referencia "gases de combustión que dependen del combustible utilizado", la composición de estos se puede consultar aquí.

Áreas de oportunidad para el desempeño ambiental del sector de asbesto

A partir del conocimiento de los procesos productivos llevados a cabo en este sector industrial y del esfuerzo (investigación, desarrollo, organización, inversión etc.) de mejorar el desempeño productivo y ambiental de este sector industrial. La Unión Europea ha desarrollado una serie de Mejores Técnicas Disponibles (MTD) para mejorar las áreas de oportunidad existentes publicadas en los "Documentos de Referencia para las Mejores Técnicas Disponibles, conocidos como "BREF" para diversos sectores industriales y de la Sociedad Alemana de Cooperación Técnica sobre la producción de asbestos y asbesto cemento.

La colección de MTD presentadas no son exhaustivas (por la extensión del sector, avance continuo de la tecnología, etc.) y es posible (o probable) que el experto y/o industrial esté familiarizado con ellas e incluso, tenga un conocimiento más profundo de ellas y/o de MTD adicionales y/o de aquellas de las anteriores que puede aplicar en su sitio y el costo/beneficio concreto que éstas representan. Esta parte del presente documento no pretende ofender, aburrir o señalar a nadie, solo contribuir a que la COA sea un instrumento más confiable para hacer un inventario de emisiones al medio ambiente y para mejorar el desempeño ambiental general y productivo de paso de la industria. A continuación se presenta un resumen de las que aplican a algunos de los procesos descritos en este documento.

EXTRACCIÓN, MANEJO, USO, PRODUCCIÓN Y MANEJO DE RESIDUOS CON ASBESTOS

Como ya se ha comentado, los asbestos son materiales con excelentes propiedades para muchas aplicaciones industriales aunque con aspectos ambientales y de salud laboral considerables, aunque estos aspectos no deseados disminuyen considerablemente con un manejo adecuado de los materiales y productos que lo contienen. De forma general, las áreas de oportunidad de desempeño ambiental de este sector son:

1. Emisión de partículas de asbesto.

2. Disposición adecuada de materiales (desechos) que contienen asbesto.
3. Sustitución de asbestos.

Para mejorar en las áreas anteriores, se tienen las siguientes recomendaciones generales:

1. **Utilizar un buen material base que atrape a los asbestos**. Dado que las fibras de asbestos son liberadas cada vez que hay un proceso mecánico, el encontrar un material que los contenga y atrape, uniéndolos a su seno. El uso de agentes de unión en la matriz de materiales es también una opción, ya que estos aditivos ayudan a unir las fibras y no permitirles salir del producto que conforman. Algunos de estos materiales son los elastómeros, hules, resinas artificiales, polímeros diversos entre otros.

2. **Operaciones en base húmeda**. En muchos casos, la emisión de fibras de asbesto se puede minimizar mucho al usar procesos que involucren algún líquido que impida que las fibras se volatilicen. Esto puede aplicarse a la elaboración de productos de asbesto cemento, de hilos de asbesto, productos resistentes a la fricción, filtros, entre otros. Sin embargo, después del secado, los materiales que quedan en las herramientas y equipos de proceso tienden a liberar más fibras, por lo que es necesario aplicar las medidas de seguridad e higiene laboral necesarias.

3. **Áreas cerradas de trabajo**. Otra forma de controlar las emisiones durante las actividades industriales es mediante el uso de áreas cerradas que no permitan que las fibras de asbestos invadan el resto del área laboral ni que ocasiones problemas fuera de ésta. Estas áreas requieren de que los asbestos se traigan en sacos de material resistente (para evitar rasgaduras o aperturas no deseadas) sellados, estar equipadas con sistemas de apertura y transporte interno automáticos, los agentes de unión para disminuir los asbestos libres durante el procesado deben también de adicionarse de forma adecuada. El encapsulamiento de las operaciones discontinuas (estampado automático, procesado mecánico, prensado etc. según el caso) es más complicado pero también es posible y ayuda significativamente.

4. **Buenas prácticas de cuidado del área de trabajo** que permiten eliminar residuos de asbestos que después pudieran volatilizarse, especialmente en áreas de trabajo con estos materiales y equipos cerrados o encapsulados. El uso de equipo de protección y de limpieza es indispensable, además, se debe de promover la conciencia en los trabajadores y llevar las tareas bajo una adecuada supervisión por personal capacitado.

5. **Uso de sistemas de vacio cerca del punto de origen.** En casos en donde no es posible usar materiales o aditivos de unión de fibras (como en la fabricación de algunas autopartes, juntas, sellos entre otros), entonces el uso de un sistema de vacio adecuadamente diseñado y sobre los puntos de emisión es la mejor alternativa. Si el uso de vacio no es adecuado, entonces un buen sistema de

ventilación y captura de fibras debe de instalarse, en el caso de prensas y maquinas de estampado, se debe de poner especial atención al mantenimiento y limpieza ya que estas operaciones no se hacen adecuadamente con vacío, también hay que evitar que el personal no labore en la corriente de aire contaminado. En todo caso, se debe de evitar la acumulación de fibras de asbesto en las áreas de trabajo y equipos.

6. **Limitar las áreas en donde puede haber emisiones de asbestos.** Ya que no es posible que un área de trabajo con estos materiales esté completamente libre de asbestos, es una buena práctica limitarlas (aislarlas de preferencia) y etiquetarlas adecuadamente para evitar que áreas vecinas se contaminen. El uso de equipo de control en estas áreas se considera obvio (filtros, ciclones, precipitadores etc.).

7. **Equipo personal de respiración.** Si la pureza del aire en una zona de trabajo no puede alcanzarse a través de las medidas anteriores, entonces los trabajadores deberán llevar sistemas de respiración de protección personal. Esta medida no debe considerarse como permanente.

8. **Recolección de fibras y disposición en vertedero.** Las fibras capturadas por los sistemas de control y otros materiales que contienen asbestos se deben guardar en contenedores adecuados que también sirvan para el transporte. Para la disposición final se deben usar vertederos autorizados y adecuados, con los debidos permisos y disposiciones de la autoridad competente.

9. **Técnicas de abatimiento de emisiones de asbestos y disposición de materiales que los contienen.** Antes de aplicar cualquier técnica, primero debe de estar claro si estos materiales están presentes y en qué grado. Este aspecto aparentemente trivial frecuentemente es un problema en la práctica al investigar sitios de trabajo viejos, dado que en algunos casos (y en algunos países), no se cuenta con un buen apoyo de laboratorios especializados, es recomendable analizar los materiales del lugar/construcción. Una inspección visual por personal bien entrenado y equipo es recomendado como primera determinación de materiales con asbestos. Se debe poner especial atención a materiales fibrosos quebradizos y particularmente a los llamados “asbestos rociados” (sprayed asbestos) que son materiales blancos grisáceos, grises o grises azulados suaves que pueden ser deformados con el dedo (son especialmente peligrosos, están prohibidos). Otros conocimientos detallados de materiales de construcción que puedan contener asbestos es deseable.

10. **Manejo adecuado de residuos con asbestos.** Los materiales que puedan liberar asbestos deben de manejarse como residuos peligrosos, deben de manipularse con cuidado de no romperlos o de ocasionar la liberación de las fibra, en lo posible se deben de encapsular y llevar a instalaciones en donde puedan ser manejados adecuadamente lo que debe de asegurar que las fibras no salgan al medio ambiente posteriormente (encapsulación con un agente de unión y/o cemento, manejo en base húmeda, transporte en contenedores

sellados).

11. **Uso de sustitutos en donde es posible hacerlo.** Actualmente existe toda una gama de materiales que pueden sustituir a los asbestos en diversas aplicaciones. La sustitución debe de ser revisada en cada caso, de forma general, se cuentan con los siguientes sustitutos:

    - Fibras inorgánicas como la wollastonita, attapulgit, septiolita.
    - Fibras naturales como el algodón, celulosa, lino, cáñamo, henequén.
    - Fibras sintéticas como las poliaramidas, polipropilenos, poliacrilatos, poliacrilnitratos, poliésteres, politetrafluoroetileno, viscosa (es semi sintetica), policarbonatos, entre otros.
    - Fibras minerales aislantes como lana de vidrio, lana mineral, lana cerámica, fibras textiles de vidrio, titanato de polipotasio, fibra de ácido silícico.
    - Otros materiales de vidrio como el A, C, D, E, R y Z.
    - Otros materiales como aceros, otras fibras de carbón, otros cerámicos, carburo de silicio, otros materiales cristalinos.

    Los materiales anteriores pueden suplir a los asbestos en aplicaciones como protección contra fuego, aislamiento térmico, materia prima para elementos estructurales y de construcción, productos de fricción. Cada sustitución tiene sus ventajas y desventajas, mismas que se deben de evaluar y tomar en cuenta para la aplicación en particular y para aspectos ambientales, de seguridad y salud ocupacional.

ÁREAS DE ALMACENAMIENTO INDUSTRIAL

Estos lugares, son de gran relevancia en prácticamente todas las industrias, ya que siempre es necesario almacenar materias primas, insumos, reactivos, producto intermedio y producto final. Cada industria maneja materiales diferentes en cantidades diferentes, por lo tanto, sus almacenes tienen características y necesidades diferentes por lo que se tienen diferentes. Las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) que se pueden aplican, en general, a estas instalaciones para evitar accidentes, manejar adecuadamente los materiales y evitar emisiones de contaminantes en el área son las siguientes.

Implementar sistemas de almacenamiento de líquidos que cuente con cámaras o recintos impermeables y con capacidad para contener al menos el volumen del tanque mayor. Además de poder contener y manejar las fugas de los tanques y sistemas de suministro.

El ácido sulfúrico y otras sustancias reactivas deben almacenarse en tanques de doble pared o en cámaras químicamente resistentes a sus efectos de la misma capacidad. La bodega debe de contar con sistemas de detección de fugas y alarmas. Si existe riesgo de infiltración de agua y la naturaleza de la sustancia guardada exige que ésta no se infiltre, la bodega debe de ser impermeabilizada adecuadamente.

Los puntos de suministro se deben incluir en la bodega o almacén en un área especialmente diseñada para manejar derrames. Los gases desplazados se deben capturar y devolver los gases al vehículo de suministro para reducir los COVs. El uso de sistemas de cierre automático es una alternativa que se debe estudiar en cada caso.

Los materiales incompatibles (como oxidantes y sustancias orgánicas) se deben separar y de ser necesario, usar gases inertes en las zonas de almacenamiento.

Los sistemas de control y tratamiento de emisiones deben de ser capaces de manejar efluentes que contengan los insumos y materias primas almacenadas y usadas en el proceso.

Los equipos de transporte de insumos como cintas transportadoras y ductos se deben de situar por arriba del nivel del suelo para que las fugas se puedan detectar rápidamente y atenderse con de forma efectiva. Si se usan tuberías o sistemas de conducción subterráneos, se debe de tener bien identificado por donde pasan y marcarse en las áreas y usar métodos de excavación seguros cuando sea necesario hacer estas operaciones.

Utilizar depósitos y recipientes bien diseñados, construidos y robustos para almacenar gases a presión con sistemas de control adecuados para evitar rupturas y fugas. Monitorear las concentraciones de gases en zonas confinadas y cerca de los tanques de almacenamiento para detectar situaciones de riesgo y actuar en consecuencia.

De ser necesario, implementar sistemas herméticos de suministro, almacenamiento (como los silos) y distribución de materiales particulados. El uso de naves o edificios completamente cerrados es una alternativa para no tener que usar filtros especiales.

Los sólidos que no son susceptibles de generar partículas suspendidas en el aire y que son insolubles, se pueden almacenar en áreas herméticas con sistemas de desagüe y captura de éstas.

Las virutas y otros materiales aceites se deben almacenar en lugares cubiertos para evitar que los aceites contaminen el agua de lluvia o de alguna otra fuente.

Planificar el transporte de materias primas para minimizar el transporte de polvo hacia adentro de las instalaciones de producción. El agua de lluvia que arrastre los polvos depositados de este tipo se debe de recolectar y tratar antes de desecharse, de ser posible reciclar esta agua.

Contar con sistemas de lavado de las ruedas y carrocería de los vehículos de transporte de materiales según las condiciones particulares del sitio. La planeación de campañas de limpieza de carreteras es otra opción a considerar.

Adoptar sistemas de control de inventarios y de inspección de las instalaciones de almacenamiento para prevenir derrames y detectar fugas.

Implementar sistemas de muestreo y análisis para determinar la calidad de la materia prima y determinar el método de proceso (de ser posible) o al menos ajustar el existente. Estos sistemas deben de tener el mismo estándar de calidad que los correspondientes al manejo y almacenamiento de materiales.

Las áreas de almacenamiento para sustancias de carácter químico reductor, como el carbón, coque, virutas de madera deben de vigilarse para evitar incendios causados por la ignición espontánea de estos materiales.

EQUIPOS DE COMBUSTIÓN (PARA GENERACIÓN DE CALOR, VAPOR Y/O ELECTRICIDAD)

Dentro de la industria en general, la fuente de energía más utilizada son los equipos de combustión[1], los cuales usan algún tipo de combustible para generar energía térmica y/o energía eléctrica para poner en función los equipos y maquinaria necesaria para hacer funcionar los procesos productivos. De forma general, las áreas de oportunidad de desempeño ambiental para esta parte de la industria son en general:

1. Eficiencia y optimización general de la unidad o planta de combustión,
2. Emisiones a la atmósfera,
3. Emisiones al agua,
4. Desechos sólidos.

Para mejorar disminuir las emisiones de todo tipo, utilizar menos combustibles y aprovechar mejor la energía, la MTD general es tomar todas las medidas necesarias para que el proceso sea eficiente y seguro, éstas medidas dependen del tipo de combustible usado (sólido, líquido o gaseoso), la tecnología utilizada y las particularidades de la instalación.

Para reducir las emisiones a la atmósfera, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Cambio de combustible, por otros con menos impurezas (azufre, metales pesados, etc.).

2. Si es posible, usar combustibles gaseosos como primera opción o líquidos si la anterior no es práctica o factible, en vez de combustibles sólidos.

3. Modificaciones al proceso de combustión como el cambio de capacidad, de quemadores, a los interiores de los hornos, al sistema de aire y combustible (reciclo de gases de desecho, premezclado, molienda fina, gasificación, secado, uso de aditivos.

4. Uso de equipos de control de emisiones de partículas como precipitadores electrostáticos (secos, húmedos, de zona caliente, de zona fría), filtros de telas (de tipo interior-exterior y viceversa, con flujo de aire reversible, de pulso, de chorro, de distintos materiales como nomex, fibra de vidrio, teflón, rayón etc.) lavadores húmedos de tipo venturi, de lecho movible, combinados, entre otros.

5. Utilizar medidas primarias de desulfuración como absorbentes como CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ en el lecho fluidizado de combustión para combustibles sólidos.

6. Utilizar medidas secundarias de desulfuración como procesos regenerativos, húmedos (Wellman-Lord), secos (carbón activado), no regenerativos secos (inyección de absorbentes), semisecos (absorción mediante rociado-secado), húmedos (lavado con H_2O_2, álcalis, NH_3, NaOH, cal).

7. Para reducir la emisión de NOx las medidas primarias a aplicar son la reducción del exceso de aire, recirculación de gases de desecho, precalentamiento de aire reducido, instalar quemadores de bajos NOx, creación de zonas divididas de combustión (una con poco oxígeno y otra con exceso) inyección de combustible en etapas (requemado de combustible).

8. Para reducir la emisión de NOX, las medidas secundarias incluyen sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) y no selectiva (NSCR).

9. Para la reducción de emisiones de SOx y NOx al mismo tiempo existen alternativas como el uso de sistemas de absorción y regeneración (proceso con carbón activado, proceso NOXSO, proceso con CuO, proceso con ZnO, los dos últimos en desarrollo), procesos catalíticos gas/sólidos (SNOX, DESONOX, SNRB, FGC, CFC entre otros), irradiación de haz de electrones, inyección de álcalis, lavadores húmedos con aditivos especiales (Fe^{+2}, EDTA, fósforo amarillo para SOx, ClO_2, O_3 para NOx/SOx, NaClO para Hg aunque el costo puede ser un impedimento).

10. Las técnicas de remoción de SOx y de control de partículas también ayudan a disminuir la emisión de metales a la atmósfera.

11. Utilizar filtros de carbón o coque para eliminar metales pesados como Cd, Hg y Pb de los gases de salida. Adsorbentes con azufre impregnado para vapores de Hg, filtros de selenio para Hg.
12. La limpieza del carbón a quemar ayuda a minimizar mucho las emisiones de Hg (y de otros contaminantes como SOX, cenizas.

13. Un nivel bajo de emisiones de hidrocarburos y CO se logra mediante un control adecuado del proceso de combustión. (temperatura de flama, tiempo de residencia, tasa aire/combustible, variabilidad en la calidad del combustible, cargas parciales, malfuncionamiento del quemador entre otras).

14. Para reducir la emisión de halógenos (HCl, HF) los sistemas de reducción de emisiones de partículas, SOx y NOx también sirven.

15. Además de una unidad o planta adecuadamente instalada, operada e integrada energéticamente para optimizar el uso del combustible y aprovechar la energía generada. Para reducir las emisiones de CO_2 en los gases de cola actualmente existen varias opciones que todavía no se aplican en grandes sitios de combustión y que podrían ser MTD en algún tiempo, como técnicas de absorción, criogénicas, separación por medio de membranas, técnica de Carnot, disposición de CO_2 subterránea o en el océano (captura, enriquecimiento, compresión, inyección o licuefacción etc.).

Para reducir las emisiones de contaminantes en descargas de agua, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Buen diseño de sistemas de drenaje, mediante gravedad tanto como sea posible.

2. Separar las corrientes de agua a tratar (agua de las unidades de desulfuración de los gases de desecho y otros sistemas húmedos de control de emisiones, de los circuitos de enfriamiento, efluentes de regeneración plantas de desmineralización, descargas de generadores de vapor de tambor, del ciclo de vapor-agua de manejo de cenizas y escorias, efluentes de limpieza y de conservación de calentadores, efluentes aceitosos de la eliminación de agua de combustóleos, área de transformadores, turbinas), agua de lluvia, de contraincendios colectada y agua de servicios sanitarios.

3. Implementar la combinación de técnicas como filtración, corrección y/o neutralización de pH, coagulación/floculación/precipitación, sedimentación/filtración/flotación, separación de agua/aceite, tratamientos biológicos que mejor responda a las características de los efluentes generados, también tomar en cuenta las necesidades del resto del proceso en el diseño (aunque muchas veces se pueden instalar PTAR diferentes para lidiar con corrientes muy cargadas o difíciles de tratar como las que pueden generarse en la industria química). El uso de un contratista externo para estas aguas es una opción siempre y cuando se haga adecuadamente.

4. Reutilizar y reciclar la mayor cantidad de agua posible para minimizar el consumo de este insumo, atendiendo a la calidad necesaria para cada etapa.

Para reducir la generación de desechos sólidos y manejarlos adecuadamente, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Algunos sólidos generados en la instalación (como materia orgánica colectada en la toma de agua de enfriamiento) puede usarse como combustible o se puede hacer composta para mejorar la calidad del suelo.

2. Los lodos de las unidades de desulfuración de gases de desecho posiblemente se puedan reutilizar como agentes en dicha unidad por su contenido en calcio o usarse en plantas de carbón para mejorar el comportamiento de las cenizas fundidas. Por el contenido de yeso en estos lodos, se pueden utilizar en la fabricación de cemento, siempre que no afecten su calidad. Los lodos que no sean adecuados para estos usos se desechan en vertedero.

3. Los lodos de tratamiento de aguas crudas, se pueden descarbonizar y usar para aplicaciones en donde el carbonato de calcio es útil (manejo de cenizas, desulfurar gases, fertilizantes).
4. Otros residuos de la desulfuración como el yeso y los sulfatos de amonio se pueden utilizar como ingredientes de fertilizantes, preferentemente como aditivos puntuales en donde son necesitados (no esparcir en forma no controlada). También se puede generar ácido sulfúrico o azufre. Otro uso es como relleno en minas. (valorar la presencia de metales pesados y otras impurezas para los usos posibles mencionados o algún otro que sea factible).

5. Los residuos de la remoción de cenizas de los gases de desecho y escorias de los fondos húmedos y secos de los hornos pueden usarse en la industria de minerales (cemento, concreto, construcción de caminos, mortero, ladrillos, bloques, pavimentado entre otros).

6. Las cenizas de lignito se usan como estabilizador libre de lixiviados mezclado con aguas de desecho para unidades de desulfuración, en operaciones de recuperación y recubrimiento de superficies y en la manufactura de cemento (con cierta calidad), algunas plantas de combustión de lecho fluidizado la utilizan también.

La presencia de elementos radioactivos en minerales de carbón, es un asunto que puede impactar de manera negativa a la salud de los trabajadores más que al medio ambiente en general. En la actualidad, la conciencia de este hecho ha llevado a múltiples esfuerzos de las compañías que lo explotan para detectar la presencia de estos elementos incluso antes de la fase de explotación y a implementar medidas para proteger a los trabajadores y separarlos lo más posible para evitar que lleguen al equipo de combustión.

Nota 1: En estos equipos los gases de combustión no se ponen en contacto con los materiales del proceso y sus emisiones dependen principalmente del combustible utilizado (como calentadores, secadores indirectos, generadores de vapor, calderas, algunos tipos de hornos entre otros).

ANEXO IV

REGULACIÓN Y NORMAS APLICABLES

Como se ha podido observar. La industria del asbesto proporciona al mundo actual materiales cuyas propiedades son muy valiosas por lo que, pese a su impacto en la salud y medio ambiente (que es reducido si hay un manejo adecuado de los materiales y productos), se siguen utilizando, en México, no existe una norma o regulación específica y las que se aplican a sus actividades son generales para la industria. En el recuadro siguiente se muestra el nombre de las normas, el campo de aplicación, los parámetros normados y las observaciones pertinentes de las normas que regulan la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Recuadro 38. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector de asbesto para emisiones de contaminantes a la atmósfera

Norma	Campo de aplicación	Parámetros normados	Unidad	Observaciones
NOM-085-SEMARNAT-2011	Fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles	Partículas (PST)	mg/m^3	- Los LMP se establecen de acuerdo con la zona geográfica, la capacidad térmica y el tipo de combustible - La medición y análisis de las emisiones se realiza con la frecuencia y método indicado en la Tabla 6 de la norma - A 25°C, 760 mm de Hg, corregidos al 5% O_2 y base seca cuando se refieren en concentraciones
		Bióxido de azufre (SO_2)	ppm_V	
		Óxidos de nitrógeno (NO_x)		
		Monóxido de carbono (CO)	ppm_v	
		Densidad de humo	Número de mancha u opacidad	
NOM-043-SEMARNAT-1993	Emisión de partículas de fuentes fijas	Partículas	mg/m^3	- El LMP se define en función del flujo de gases y de la zona del país

Para cuestiones de salud laboral se debe de atender a la NOM-125-SSA1-1994 que establece los requisitos sanitarios para el proceso y uso de asbesto.

En cuando a las emisiones al agua, el siguiente recuadro resume las normas aplicables al sector del asbesto (y a todos los demás). Éstas se basan en el destino de la descarga y no en los contaminantes particulares presentes en ellas. El siguiente recuadro presenta las tres normas que aplican a estas descargas con: el nombre de la norma, el campo de aplicación, los parámetros normados y algunas observaciones pertinentes.

Recuadro 39. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector de asbesto para emisiones de contaminantes al agua

Norma	Campo de aplicación	Parámetro normado	Unidad	Observaciones
NOM-001-	Descargas	Temperatura	°C	-La frecuencia de muestreo depende de las

Norma	Campo de aplicación	Parámetro normado	Unidad	Observaciones
SEMARNAT -1996	de aguas residuales en aguas y bienes nacionales	Potencial hidrógeno	pH	horas/día que opera el proceso -El rango permisible de pH es de 5 a 10 unidades -Los LMP para contaminantes básicos, metales pesados y cianuros dependen del cuerpo receptor y del uso -Para descargas no municipales, las fechas límite de cumplimiento de la norma, la presentación del programa para el control de la calidad de sus descargas y la periodicidad de análisis y reportes dependen de la carga contaminante expresada como DBO_5 o SST -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Grasas y aceites	mg/L	
		Materia flotante		
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Nitrógeno total		
		Fósforo total		
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros totales	mg/L	
		Metales pesados*		
NOM-002-SEMARNAT -1996	Descargas de aguas residuales al alcantarilla-do	Temperatura	°C	- El rango permisible de pH es de 5.5 a 10 unidades y de temperatura 40°C -La frecuencia de muestreo depende de las horas/día del proceso -La autoridad competente podrá fijar condiciones particulares de descarga -Las fechas límite de cumplimiento de la norma dependen de la población -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Potencial hidrógeno	pH	
		Grasas y aceites	mg/L	
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Cianuro total		
		Metales pesados*		
NOM-003-SEMARNAT -1997	Aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público	Grasas y aceites	mg/L	-El LMP de los contaminantes patógenos y parasitarios, así como de los contaminantes básicos, con excepción de la materia flotante que debe estar ausente, dependen del tipo de reúso -Los LMP para metales pesados y cianuros corresponden a los establecidos para embalses naturales y artificiales con uso en riego agrícola (Tabla 3 de la NOM-001-SEMARNAT-1996) -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Materia flotante	mg/L	
		DBO_5	mg/L	
		S. suspendidos totales	mg/L	
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros	mg/L	
		Metales pesados*		

***** Metales pesados: Arsénico, cadmio, cobre, cromo (sólo hexavalente en la NOM-002), mercurio, níquel, plomo y zinc

En México, el organismo regulador, puede establecer para cada caso, los contaminantes o parámetros a monitorear, así como sus LMP para cada empresa o planta a pesar de los listados en las 3 normas anteriores.

El organismo regulador en caso de descargas en aguas y bienes nacionales es la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y para la transferencia al alcantarillado pueden ser organismos estatales o municipales. Los detalles de cómo se hace el llenado de cada reporte solicitado (excepto por el presente) se tratan en otros documentos emitidos por la SEMARNAT y autoridades locales.

ANEXO V

CONVERSIÓN DE UNIDADES

En los siguientes recuadros se presentan equivalencias de las unidades que aparecen en la Cédula de Operación Anual.

Recuadro 40. Equivalencia de unidades de masa que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Gramo	Miligramo	Kilogramo	Tonelada[2]	Libra
Gramo[1] (g)	1	1 000	0.001	10^{-6}	0.0022
Miligramo (mg)	0.001	1	10^{-6}	10^{-9}	0.0000022
Kilogramo (Kg)	1 000	1 000 000	1	0.001	2.2046
Tonelada[2] (ton)	1 000 000	1 000 000 000	1 000	1	2204.621
Libra (lb)	453.5927	453592	0.4536	0.000454	1

1) Otros múltiplos del gramo: Gigagramo = 10^9 g; Teragramo = 10^{12} g
2) Tonelada métrica

Recuadro 41. Equivalencia de unidades de volumen que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Litro	Metro cúbico	Pies cúbicos*	Galón*	Barril*
Litro (L)	1	0.001	0.0353	0.2642	0.0061
Metro cúbico (m^3)	1000	1	35.3147	264.1722	6.2898
Pies cúbicos* (ft^3)	28.3168	0.2830	1	7.4805	0.1781
Galón* (gal)	3.7854	0.0038	0.1337	1	0.0238
Barril* (brr)	158.9872	0.1590	5.6146	42	1

* Medidas de acuerdo al USCS (por sus siglas en ingles, *United States Customary System Units*)
Múltiplos:

Decámetro cúbico: $dam^3 = 10^3\ m^3$
Kilometro cúbico: $km^3 = 10^9\ m^3$
Miles de metros cúbicos: $Mm^3 = 10^3\ m^3$
Millones de metros cúbicos: $MMm^3 = 10^9\ m^3$
Miles de pies cúbicos (MPC) $= 10^3\ f^3$
Millones de pies cúbicos (MMPC) $= 10^6\ ft^3$
Miles de barriles (MB) $= 10^3$ brr
Millones de barriles (MMB) $= 10^6$ brr

Recuadro 42. Equivalencia de unidades de energía que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente			
	Joule	Mega joule	Kilowatt-hora	Megawatt-hora
Joule (J)	1	0.000001	$2.7778X10^{-7}$	$2.7778X10^{-10}$
Mega joule (MJ)	1 000 000	1	0.2778	0.0002778
Kilowatt-hora (KWh)	3 600 000	3.6	1	0.001
Megawatt-hora (MWh)	3 600	0.0036	1 000	1

Recuadro 43. Equivalencia de unidades de potencia que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente		
	Watt	Kilowatt	Megawatt
Watt (W)	1	0.001	0.000001
Kilowatt (KW)	1 000	1	0.001
Megawatt (MW)	1 000 000	1 000	1

Recuadro 44. Equivalencias de unidades utilizadas en la NOM-085-SEMARNAT 2011

Unidad o parámetro		=
MJ	Megajoule	10^6 J
GJ	Gigajoule	1 000 MJ
MJ	Megajoule	239 kcal
MJ	Megajoule	0,277 kWh
cal	Caloría	4,187 J
kWh	kilowatt hora	3,6 MJ
MJ/h	Megajoule/hora	948,4127 Btu
Btu	Unidad Térmica Británica	0,252 kcal
CC	Caballo caldera	35,3 MJ/h
CC	Caballo caldera	9,8055 kWh
Atm	Atmósfera (760 mmHg)	101 325 pascal (Pa)
lb/MBtu	libra por millón de Btu	429 g/GJ
1 ppm	de SO_2 (bióxido de azufre, a 25°C y 1 Atm)	2,62 mg/m^3
1 ppm	de NO_X (óxidos de nitrógeno, a 25°C y 1 Atm)	1,88 mg/m^3
1 ppm	de CO (monóxido de carbono, a 25°C y 1 Atm)	1,14 mg/m^3

ANEXO VI

MODELO SUGERIDO DE BITÁCORA DE RESIDUOS PELIGROSOS

El trámite de *Bitácoras de generación de residuos peligrosos* (SEMARNAT-07-027-A), es un trámite de conservación, es decir, aunque no se presenta en la SEMARNAT, el interesado debe de conservar la información en su poder conforme lo establece el artículo 75 del Reglamento de la LGPGIR. A continuación se presenta un ejemplo de bitácora, conforme lo establece el artículo 71 del Reglamento de la LGPGIR. El presente modelo es únicamente ilustrativo y no restrictivo.

Recuadro 45. Campos de la bitácora sugerida para residuos peligrosos

SEMARNAT
SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

SUBSECRETARÍA DE GESTIÓN PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL

DIRECCIÓN GENERAL DE GESTIÓN INTEGRAL DE MATERIALES Y ACTIVIDADES RIESGOSAS

BITÁCORAS DE RESIDUOS PELIGROSOS

Generación												Almacena-miento temporal		Manejo		
Nombre del residuo peligroso	Cantidad generada (Ton)	Características de peligrosidad del residuo-Código de peligrosidad de los residuos (CPR)										Área o proceso de generación	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Fase de manejo siguiente a la salida del almacén	Prestador de servicio	
		C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M					Nombre, denominación o razón social	Número de autorización
Total		Nombre del responsable técnico de la bitácora															

Se debe considerar que la bitácora puede ser un documento manuscrito (siempre que la información sea legible) o electrónico. Además, la información contenida en la bitácora debe ser fidedigna y se asentará para cada entrada y salida del almacén temporal dentro del periodo comprendido de enero a diciembre de cada año.

ANEXO VII

LISTADO DE SUSTANCIAS SUJETAS A REPORTE DE COMPETENCIA FEDERAL PARA EL REGISTRO DE EMISIONES Y TRANSFERENCIA DE CONTAMINANTES SEGÚN LA NOM-165 SEMARNAT 2013

#	Sustancia	No. CAS	Fabricación, proceso o uso (kg/año)	Emisión (kg/año)	Nueva
1	1,1,2,2-tetracloroetano	79-34-5	5,000	500	
2	1,1,2-tricloroetano	79-00-5	5,000	1,000	
3	1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b)	1717-00-6	5,000	1,000	
4	1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio	4685-14-7	2,500	100	SI
5	1,1-metileno bis(4-isocianato de ciclohexano)	5124-30-1	5,000	100	SI
6	1,2,4-triclorobenceno	120-82-1	5,000	1,000	
7	1,2,5,6,9,10-hexabromociclodecano	3194-55-6	5,000	1,000	SI
8	1,2-diclorobenceno	95-50-1	5,000	1,000	
9	1,2-dicloroetano	107-06-2	5,000	1,000	
10	1,2-dicloropropano	78-87-5	5,000	1,000	SI
11	1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HCFC-225b)	507-55-1	2,500	1,000	
12	1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína	118-52-5	5,000	500	SI
13	1,4-diclorobenceno	106-46-7	5,000	500	
14	1-cloro-1,1-difluoretano (HCFC-142b)	75-68-3	5,000	1,000	
15	2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato	15646-96-5	5,000	100	SI
16	2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123)	306-83-2	5,000	1,000	
17	2,3,3-trimetil-3H-indol	1640-39-7	5,000	1,000	SI
18	2,3,4,6-tetraclorofenol	58-90-2	5,000	1,000	
19	2,4,4-trimetilhexametileno diisocianato	16938-22-0	5,000	100	SI
20	2,4,5-triclorofenol	95-95-4	2,500	1,000	
21	2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina	108-77-0	5,000	500	SI
22	2,4,6-triclorofenol	88-06-2	2,500	1,000	
23	2,4-dinitrotolueno	121-14-2	5,000	100	
24	2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124)	2837-89-0	5,000	1,000	
25	2-etoxietanol (Éter monoetílico del etilenglicol)	110-80-5	2,500	100	
26	2-fluoroacetamida	640-19-7	5,000	500	SI
27	2-nitropropano	79-46-9	2,500	100	
28	3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HCFC-225ca)	422-56-0	2,500	1,000	
29	4,4'metileno-bis (2-cloroanilina) (MBOCA)	101-14-4	2,500	500	SI

30	4,6-dinitro-o-cresol	534-52-1	2,500	100	
31	4-alilveratrol	93-15-2	5,000	500	SI
32	4-amino difenilo	92-67-1	2,500	500	
33	4-dimetilaminoazobenceno	60-11-7	5,000	500	SI
34	4-nitrodifenilo	92-93-3	2,500	500	
35	Acenafteno	83-32-9	5,000	1,000	SI
36	Acetaldehído	75-07-0	2,500	100	
37	Acetato de vinilo	108-05-4	5,000	500	SI
38	Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético	94-74-6	2,500	500	SI
39	Ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2, 4-D)	94-75-7	2,500	100	
40	Ácido dicloroacético	79-43-6	5,000	1,000	SI
41	Ácido sulfhídrico	7783-06-4	2,500	500	
42	Ácido sulfónico de perfluorooctano y sus sales	1763-23-1	5	10	SI
43	Acrilamida	79-06-1	2,500	100	
44	Acrilonitrilo	107-13-1	2,500	100	
45	Acroleina	107-02-8	2,500	100	
46	Aldrin	309-00-2	5	10	
47	Alfa endosulfan	959-98-8	5,000	1,000	SI
48	Anilina	62-53-3	2,500	500	
49	Antimonio trióxido	1309-64-4	5,000	500	SI
50	Arsénico	7440-38-2	5	1	
51	Asbesto y sus formas	1332-21-4	5	1	
52	Azida de sodio	26628-22-8	2,500	500	SI
53	Benceno	71-43-2	2,500	500	
54	Bencidina	92-87-5	2,500	100	
55	Bensulida	741-58-2	5,000	500	SI
56	Benzo(a)antraceno	56-55-3	50	5	SI
57	Benzo(a)pireno	50-32-8	50	5	SI
58	Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	50	5	SI
59	Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	50	5	SI
60	Berilio	7440-41-7	2,500	1,000	SI
61	Beta endosulfan	33213-65-9	5,000	1,000	SI
62	Beta-naftilamina	91-59-8	50	100	
63	Bifenilo	92-52-4	2,500	500	
64	Bifenilos policlorados	1336-36-3	5	0	
65	Bifentrina	82657-04-3	2,500	100	SI
66	Bióxido de carbono	124-38-9		100,000	
67	Bióxido de nitrógeno	10102-44-0		100,000	

68	Bromoclorometano	74-97-5	5,000	1,000	SI
69	Bromoformo	75-25-2	2,500	500	
70	Bromoxynil	1689-84-5	5,000	1,000	SI
71	Bromuro de metilo	74-83-9	5,000	1,000	
72	Butadieno	106-99-0	2,500	100	
73	Cadmio	7440-43-9	5	1	
74	Carbofenotion	786-19-6	2,500	100	SI
75	Cialotrin	68085-85-8	2,500	500	SI
76	Cianuro de hidrógeno	74-90-8	2,500	100	SI
77	Cianuros inorgánicos/orgánicos	57-12-5	2,500	100	
78	Clordano	57-74-9	5	10	
79	Clorhexidina	55-56-1	2,500	100	SI
80	Cloroacetato de etilo	105-39-5	5,000	1,000	SI
81	Clorobenceno (mono clorobenceno)	108-90-7	5,000	1,000	
82	Clorodifluorometano (HCFC-22)	75-45-6	5,000	1,000	
83	Clorofacinona	3691-35-8	5,000	1,000	SI
84	Cloroformo	67-66-3	5,000	100	
85	Clorometano	74-87-3	5,000	1,000	
86	Clorotalonil	1897-45-6	2,500	100	SI
87	Clorpirifos	2921-88-2	2,500	100	SI
88	Cloruro de metileno	75-09-2	5,000	500	
89	Cloruro de talio	7791-12-0	2,500	500	SI
90	Cloruro de vinilo	75-01-4	2,500	100	
91	Compuestos de arsénico	C/As	5	1	
92	Compuestos de cadmio	C/Cd	5	1	
93	Compuestos de cromo	C/Cr	5	1	
94	Compuestos de mercurio	C/Hg	5	1	
95	Compuestos de níquel	C/Ni	5	1	
96	Compuestos de plomo	C/Pb	5	1	
97	Cromato de potasio	7789-00-6	2,500	500	SI
98	Cromo	7440-47-3	5	1	
99	Cumeno	98-82-8	5,000	1,000	SI
100	DDT	50-29-3	5	10	
101	Dibenz[a,j]acridina	224-42-0	2,500	100	SI
102	Dibenzo[a,h]antraceno	53-70-3	2,500	100	SI
103	Dibutilftalato	84-74-2	2,500	100	
104	Diclorodifenildicloroetileno (DDE)	72-55-9	2,500	500	SI
105	Dicromato de potasio	7778-50-9	2,500	500	SI

106	Dieldrin	60-57-1	5	10	
107	Difetialona	104653-34-1	2,500	500	SI
108	Difosfuro de tricinc	1314-84-7	2,500	500	SI
109	Diisocianato de difenilmetano polimérico	9016-87-9	5,000	100	SI
110	Diisocianato de isoforona	4098-71-9	5,000	100	SI
111	Dinitrotolueno (mezcla de isómeros)	25321-14-6	5,000	1,000	SI
112	Dioxano	123-91-1	5,000	500	
113	Dióxido de cloro	10049-04-4	2,500	100	
114	Dióxido de torio	1314-20-1	2,500	500	SI
115	Dioxinas		0	0	
116	Endosulfan técnico	115-29-7	5	10	
117	Endrin	72-20-8	5	10	
118	Epiclorohidrina	106-89-8	2,500	500	
119	Estireno (fenil-etileno)	100-42-5	5,000	500	
120	Estreptozocina	18883-66-4	5,000	500	SI
121	Eter bis-cloro metílico	542-88-1	2,500	500	
122	Éter de 2,2',3,4,4',5'6 heptabromodifenilo (BDE-183)	207122-16-5	5	10	SI
123	Éter de 2,2'3,3',4,5',6 heptabromodifenilo (BDE-175)	446255-22-7	5	10	SI
124	Éter de 2,2'4,4'5,5' hexabromodifenilo (BDE-153)	68631-49-2	5	10	SI
125	Éter de 2,2'4,4'5,6' hexabromodifenilo (BDE-154)	207122-15-4	5	10	SI
126	Éter de pentabromodifenilo	32534-81-9	2,500	500	SI
127	Éter de tetrabromodifenilo	40088-47-9	5	10	SI
128	Etoxazole	153233-91-1	2,500	100	SI
129	Fenilfosfina	638-21-1	2,500	500	SI
130	Feniltiofosfato de O-etilo y O-4-nitrofenilo	2104-64-5	2,500	100	SI
131	Fenol	108-95-2	5,000	500	
132	Flocoumafen	90035-08-8	2,500	100	SI
133	Fluoruro de sulfonilo perfluorooctano	307-35-7	5	10	SI
134	Fonofos	944-22-9	2,500	100	SI
135	Formaldehído	50-00-0	2,500	100	
136	Fosfato de tris(2,3-dibromopropilo)	126-72-7	2,500	100	SI
137	Fosfato de tris(metilfenilo)	1330-78-5	5,000	1,000	SI
138	Foxim	14816-18-3	2,500	100	SI
139	Furanos		0	0	
140	Heptacloro	76-44-8	5	10	
141	Hexabromo-1,1'-bifenilo	36355-01-8	5	10	SI
142	Hexaclorobenceno	118-74-1	0	0	

143	Hexaclorobuta-1,3-dieno	87-68-3	5	1,000	
144	Hexaclorociclopentadieno	77-47-4	2,500	100	
145	Hexacloroetano	67-72-1	5,000	500	
146	Hexafluoruro de azufre	2551-62-4	5,000	0	
147	Hidracina	302-01-2	2,500	100	
148	Hidrofluorocarbonos		2,500	100	
149	Imaxamox	114311-32-9	5,000	500	SI
150	Imidacloprid	138261-41-3	5,000	500	SI
151	Indeno (1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	50	5	SI
152	Indometacina	53-86-1	5,000	1,000	SI
153	Isobenzano	297-78-9	2,500	100	SI
154	Isoxatión	18854-01-8	2,500	100	SI
155	L-cialotrina	91465-08-6	2,500	100	SI
156	Lindano	58-89-9	5	10	
157	Mercurio	7439-97-6	5	1	
158	Metam-sodio	137-42-8	2,500	500	SI
159	Metano	74-82-8	2,500	100,000	
160	Metil paration	298-00-0	5	100	
161	Metilcarbamato de 3-isopropilfenilo	64-00-6	2,500	500	SI
162	Metileno bis(fenilisocianato)	101-68-8	5,000	100	SI
163	Metoxicloro	72-43-5	50	100	
164	Mirex	2385-85-5	5	10	
165	Monocrotofos	6923-22-4	2,500	500	SI
166	Naled	300-76-5	2,500	500	SI
167	Níquel	7440-02-0	5	1	
168	Nitrato de cadmio	10325-94-7	2,500	100	SI
169	Nitrato de plata	7761-88-8	2,500	500	SI
170	Nitrato de propilo	627-13-4	2,500	100	SI
171	Nitrosodimetilamina	62-75-9	2,500	100	
172	Oxido de etileno	75-21-8	2,500	100	SI
173	Oxido nitroso	10024-97-2		100,000	
174	P-benzoquinona	106-51-4	2,500	500	SI
175	Pentaclorobenceno (PeCB)	608-93-5	5	10	SI
176	Pentaclorofenol	87-86-5	2,500	100	
177	Perfluorocarbonos		5,000	1,000	
178	Piretrum	8003-34-7	2,500	500	SI
179	Piridina	110-86-1	5,000	1,000	
180	Plomo	7439-92-1	5	1	

181	Praletrina	23031-36-9	2,500	100	SI
182	Propoxur	114-26-1	2,500	100	SI
183	Sulfato de cadmio	10124-36-4	2,500	100	SI
184	Sulfato de cobre	7758-98-7	2,500	100	SI
185	Sulfato de dietilo	64-67-5	2,500	500	SI
186	Sulfato de dimetilo	77-78-1	2,500	500	SI
187	Temefos	3383-96-8	2,500	100	SI
188	Terbutilazina	5915-41-3	5,000	500	SI
189	Tetrametrin	7696-12-0	2,500	100	SI
190	Toluen diisocianato (resina)	26471-62-5	5,000	100	
191	Tolueno	108-88-3	5,000	1,000	SI
192	Toxafeno	8001-35-2	5	10	
193	Triadimefon	43121-43-3	5,000	500	SI
194	Trialato	2303-17-5	5,000	1,000	SI
195	Tricloroetileno	79-01-6	2,500	100	
196	Tris(2-cloroetil)amina (HN3)	555-77-1	5,000	1,000	SI
197	Tritiofosfato de S,S,S-tributilo	78-48-8	2,500	100	SI
198	Valinomicina	2001-95-8	5,000	1,000	SI
199	Warfarina	81-81-2	2,500	500	
200	Xileno (mezcla de isómeros)	1330-20-7	5,000	1,000	SI

Nota 1: Son 93 sustancias RETC del antiguo acuerdo, más el Ni, Cr y Pb que se incluían como compuestos de Ni, Cr y Pb, por lo que totalizan 96 más 104 nuevas sustancias RETC

Nota 2: Las siguientes 11 sustancias, presentes en el acuerdo secretarial, no lo están en la NOM-165 SEMARNAT 2013: 1,1,1-Tricloroetano, 1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoretano (CFC-113), 9-Clorotrifluorometano (CFC-13), Bromoclorodifluorometano (Halón 1211), Bromotrifluorometano (Halón 1301), Cloropentafluoroetano (CFC-115), Diclorodifluorometano (CFC-12), Diclorotetrafluoroetano (CFC-114), Hidrobromofluorocarbonos (HBFC), Tetracloruro de carbono, Triclorofluoroetano (CFC-11)

Nota 3: En el listado anterior de sustancias RETC, el HCN se incluía en los “cianuros”

Nota 4: En el listado anterior de sustancias RETC, el $K_2Cr_2O_7$ se incluía en “cromo y sus compuestos”

Nota 5: En el antiguo acuerdo las dioxinas y furanos están juntos en una sola categoría, ahora son dos

Nota 6: El cero “0” indica que se debe reportar desde cualquier cantidad

Bibliografía

Asbestos.com. 2009. ¿Qué es el asbesto? *Asbestos.com en español.* [En línea] 2009. [Citado el: 1 de 2 de 2011.] http://espanol.asbestos.com/asbesto/.

ATSDR. 2007. Resumen de salud pública. Acroleina. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA.* [En línea] 08 de 2007. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs124.html.

Calveras, Oriol Passola. 2006. Modelo de inventario de emisiones industriales de España 2004. *Anexo A. Descripción de contaminantes.* [En línea] 06 de 2006. upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/2956/2/54309-3.pdf.

Crysotile Ins. 1998. Safe use of chrysotile asbestos manual. *Crysotile Institute.* [En línea] 1998. [Citado el: 29 de 1 de 2011.] http://www.asbestos-institute.ca/safemanual/section5/section5a.html#acmfg.

Crysotile. 1998. Safe use of chrysotile asbestos manual. *Crysotile Institute, California.* [En línea] 1998. [Citado el: 29 de 1 de 2011.] http://www.asbestos-institute.ca/safemanual/section5/section5a.html#acmfg.

GTZ. 1996. Asbestos, Overview and Handling Recommendations. *Deutschen Gesellschaft fur Technische Zusammenarbeit (Sociedad Alemana de cooperación técnica).* [En línea] 1996. [Citado el: 7 de 2 de 2011.] http://www.cd3wd.com/CD3WD_40/CD3WD/CONSTRUC/G51ASE/EN/B48_6.HTM#B48_6_1.

INE. 1987. *Instituto Nacional de Ecología, Determinación de la Norma Técnica de Emisión para Asbesto.* México D.F. : INE, 1987.

INE-SEMARNAT. 2005. Sistema de publicaciones del INE. *Guía de elaboración y usos de inventarios de emisiones.* [En línea] 05 de 2005. www.ine.gob.mx/publicaciones/download/457.pdf.

IPCC. 2003. *Balance Nacional de Energía y Factores de Emisión.* s.l. : IPCC, 2003.

NAS. 1977. National Academy of Sciences. *Drinking water and health: Table IV-5 Emission Factors for Asbestos.* [En línea] 11 de 1977. http://books.google.com/books?id=m1mmPuzcObkC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false.

NPI. 2008. Emission estimation technique manual for combustion engines. *National Pollutant Inventory Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] 06 de 2008. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/combustion-engines.pdf.

—. 1998. Emission Estimation Technique Manual for Pulp and Paper Manufacturing. *Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] 08 de 1998. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/fpaper.pdf.

—. 2010. Emission estimation technique manuals. *Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] National Pollutant Inventory, 2010. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/index.html.

PNUMA. 2005. *Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos v2.1.* s.l. : PNUMA división TIE dentro del marco del IOMC, 2005.

SEDUE. 1987. Determinación de la Norma Técnica de Emisión para Asbesto. *Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología.* [En línea] 12 de 1987. http://repositorio.ine.gob.mx/ae/ae_004394-1.pdf.
SEMARNAT. 2010. *Estudio sobre las alternativas y sustitutos de sustancias químicas sujetas a medidas de control de acuerdos internacionales en materia ambiental.* Mexico D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2010.
—. 2001. *Guía para la correcta selección y empleo de los métodos de estimación de emisiones contaminantes.* Mexico, D.F. : SEMARNAT con e apoyo de la Cooperación Ambiental de América del Norte, 2001. 968-817-507-2.
—. 2010c. *Instrumentos Jurídicos del RETC.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2010c.
—. 2007. *Manual para la evaluación técnica y normativa de la LAU.* México D.F. : SEMARNAT, 2007.
USEPA. 1998b. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 4.3 Waste Water collection, treatment and storage.* Washington : US goverment printing office, 1998b.
—. 1980. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 4.7 Waste solvent reclamation.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1980.
—. 2005. SPECIATE Data Browse: SPECIATE 4.2. *Gas Profile Table:External Combustion Boiler - Natural Gas.* [En línea] 05 de 2005. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2008. Speciate Data Browser. *PM Profile table:steel electric arc furnace.* [En línea] Environmental Protection Agency, United States, 11 de 2008. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2012. *WebFIRE service of emission factor compilation.* s.l. : USEPA WebFIRE, 2012.
Woods, A.L. 2000. Keeping a lid on it: Asbestos Cement Building Materials. *Technical Preservation Services.* [En línea] 2000. [Citado el: 26 de 1 de 2011.] http://www.cr.nps.gov/hps/tps/recentpast/asbestosarticle.htm.
WRI. 2005. *Calculation tool for direct emissions of stationary combustion. Calculation worksheets.July 2005. Version 3.0.* s.l. : WRI y WBCSD, 2005.

SEMARNAT

SECRETARÍA DE
MEDIO AMBIENTE
Y RECURSOS NATURALES

GUÍA PARA LA ELABORACIÓN DE LA CÉDULA DE OPERACIÓN ANUAL

Industria del Automotriz

Subsectores

CA-6B. Producción de llantas y cámaras nuevas
CA-8I. Producción de motores a gasolina y diesel de uso industrial; sólo mediante procesos térmicos o de fundición
CA-8J. Producción de Maquinaria para transportar y levantar; si incluye procesos térmicos o de fundición
CA-9G. Producción de automóviles y camiones; incluye tracto camiones y similares
CA-9I. Producción de motores automotrices a gasolina o diesel
CA-9K. Producción de partes para el sistema de suspensión y dirección
CA-9L. Producción de partes para el sistema de frenos automotriz
CA-9M. Producción de otras autopartes; si incluye procesos térmicos o de fundición
CA-9J. Producción de partes para el sistema de transmisión automotriz; si incluye procesos térmicos o de fundición
CA-9Q. Producción de motocicletas

CONTENIDO

Introducción	3
Identificación De Los Sujetos Obligados a Presentar La COA y Partes de ésta a Capturar	6
Datos de Registro	11
Industria Automotriz	16
Información Técnica General	128
Registro de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera	143
Registro de Descargas (emisiones) a Cuerpos de Agua y Transferencias de Contaminantes en el Agua	187
Registro de la Generación, Manejo y Transferencia de Residuos Peligrosos	198
Emisión y Transferencia de Contaminantes	210
Anexo I. Factores de Emisión del Sector	234
Anexo II. Factores de Emisión de Combustión	248
Anexo III. Resumen de la Generación de Contaminantes en el Sector Automotriz	282
Anexo IV. Regulación y Normas Aplicables	304
Anexo V. Conversión de Unidades	306
Anexo VI. Modelo Sugerido de Bitácora de Residuos Peligrosos	308
Anexo VII. Listado de Sustancias Sujetas a Reporte de Competencia Federal Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes según la NOM-165 SEMARNAT 2013	309
Bibliografía	312

INTRODUCCIÓN

Para que un estado tome decisiones adecuadamente, se necesita contar con información suficiente y confiable, por tal motivo, es de suma importancia para nuestro país, contar con ésta en materia ambiental, la cual, permita el diseño de políticas de protección al medio ambiente. A través de la Cédula de Operación Anual (COA), la SEMARNAT recopila información sobre las emisiones y trasferencias de contaminantes al aire, agua, suelo y de residuos peligrosos, que los establecimientos reportan anualmente.

Con la información provista en la COA se integran una cantidad cada vez mayor de productos útiles como: los inventarios de Sustancias Químicas, Residuos Peligrosos, Gases de Efecto Invernadero (GEI), Contaminantes Criterio y el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) a través del cual se conoce la identidad y cantidad de las sustancias que contaminan el aire, el agua y el suelo, así como la localización exacta de las fuentes que las generan.

La calidad de la información de la COA y el RETC, son por tanto indispensables, no sólo para que las autoridades diseñen y establezcan políticas ambientales eficaces, sino para que la propia industria evalúe sus procesos productivos y sistemas de administración ambiental.

A inicios del 2016, la COA sigue en mejora continua, como lo ha estado desde su creación, para quedar a la altura de los cambios y necesidades de México. Recientemente, han ocurrido tres cambios sumamente importantes que han sido motivo de una actualización general de esta guía: el primero es la publicación de la NOM-165 SEMARNAT 2013, que establece la (nueva) lista de sustancias sujetas a reporte para el registro de emisiones y transferencia de contaminantes, publicada en el Diario Oficial de la Federación (DOF); el segundo es la actualización del formato de la COA, mismo que se detalla en el documento “Formato e instructivo de la COA”, publicado en el DOF el 14 de Agosto del 2015 y el tercero es el cambio de plataforma (digital), pasando de la conocida “aplicación local” que se descargaba a la aplicación “Web” en línea.

La NOM-165 SEMARNAT 2013 contiene una lista de 200 sustancias RETC, de las cuales 104 son nuevas respecto al “acuerdo secretarial” previo. Esta lista surgió después de un arduo trabajo entre diversas instituciones del Estado, representantes de la industria y especialistas en la materia para incluir aquellas a las que vale la pena dar seguimiento y regular según los intereses y metas del Estado Mexicano con la intención de promover e impulsar un desarrollo sustentable. Ahora la lista es mayor y por ende fue necesario incluir estos cambios en la presente guía.

La reestructuración y rediseño del Formato de la COA que la SEMARNAT hizo, fue para actualizarlo e integrar en él los campos de información y demás características necesarias para recopilar la información que el Estado Mexicano necesita hoy en día en sus diferentes instituciones como: la Secretaría de Energía (SENER), la Comisión

Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE), la Secretaría de Salud (SSA), el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) para que cada una de ellas tenga la información que necesita para cumplir sus funciones y en conjunto impulsar el desarrollo sustentable de la Nación Mexicana.

El sustento Legal y Jurídico de este nuevo formato, es claro y robusto, basándose principalmente en: el Artículo 72 del Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPyGIR), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2015, en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 17 y 21 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera (PyCCA), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 9 y 10 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes, en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; los Artículos 3, 4 y 12 del Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de Registro Nacional de Emisiones, publicado en el DOF el 28 de octubre del 2014.

Por último, la decisión de pasar el Formato de la COA a un plataforma WEB fue tomada debido al aumento en la cantidad de información solicitada, la complejidad de la misma, al número de sujetos obligados a reportarla, de usuarios de la información, de la complejidad del procesado de la información y necesidad de un medio más seguro y confiable para el manejo de la información. Esta plataforma ofrece mejores condiciones para que la COA se maneje eficientemente, con seguridad y pueda alcanzar todo el potencial que ofrece a la sociedad, a los empresarios y a las autoridades. La creación de la COA “Web”, fue realizada por la SEMARNAT en conjunto con el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) y con asesores sobre el “nuevo” Formato de la COA antes mencionado y sobre el procesado de datos.

La plataforma Web de la COA, entre otros detalles, es ahora solo vía Web, siendo un trámite 100% digital y a través de internet (registro, captura y presentación), la aplicación, identifica y notifica al usuario las obligaciones y tablas a reportar; utiliza la firma electrónica del SAT para validar el reporte; permite importar datos desde archivos CVS de Excel, cuenta con ayuda en línea y centraliza la información en una y mejor base de datos para la recepción, manejo y proceso de la información.

En esta nueva y mejorada versión de la COA, también se ha buscado minimizar los errores que en los últimos 10 años se han encontrado identificado que para el sector químico corresponden a las siguientes causas: ausencia de información 39%, errores de cálculo o valores fuera de intervalo 23%, incongruencias entre los datos de reporte o la interpretación equivocada de la información solicitada 38% sobre el total de inconsistencias de la información reportada por empresas de este sector. No

obstante, sigue siendo imprescindible que las personas y empresas que cargan su información en ella, lo hagan con conocimiento de causa y de la manera apropiada, por lo que la SEMARNAT sigue capacitando a los establecimientos sujetos a reporte a través de cursos, talleres, videoconferencias, asesorías vía telefónica y por correo electrónico, además de desarrollar diversos instrumentos para apoyar al sector industrial en la correcta elaboración de la COA.

Con el fin de cubrir las necesidades de capacitación solicitadas a la SEMARNAT y apoyar a los establecimientos en el correcto reporte de la COA, se desarrollaron y recientemente se actualizaron estas “Guías para la Elaboración de la COA”, una para cada sector industrial de Jurisdicción Federal en Materia de Atmósfera.

La presente guía, es una actualización de la anterior contemplando los nuevos elementos y cambios descritos anteriormente, contiene una descripción de la información necesaria para elaborar la COA y las fuentes para obtenerla, el análisis de los errores detectados en el sector industrial y los ejemplos para solventarlos, las metodologías de estimación para determinar los valores que se capturarán, así como las aclaraciones pertinentes para evitar los errores comunes detectados en los reportes existentes. Finalmente el siguiente símbolo (con o sin recuadro amarillo) de alerta se usa para resaltar ciertos aspectos importantes en el texto:



Este símbolo se usará para resaltar algunos aspectos importantes para el reporte de la COA

IDENTIFICACIÓN DE LOS SUJETOS OBLIGADOS A PRESENTAR LA COA Y PARTES DE ÉSTA A CAPTURAR

El nuevo formato de la COA goza de más “tipos” de sujetos obligados a presentarla, por lo que es necesario aclarar quienes son los establecimientos que ahora tienen esta obligación, básicamente son los siguientes:

1. Fuentes Fijas de Jurisdicción Federal, que incluyen los 11 sectores Federales en materia de Atmósfera, a los que pertenece la **Industria Automotriz.**
2. Grandes generadores de residuos peligrosos (GGRP), que son aquellos que producen más de 10 toneladas por año. Algunas empresas de este sector también pueden ser GGRPs.
3. Manejadores de residuos peligrosos, que son las empresas que prestan el servicio de transporte, acopio, tratamiento y/o disposición final de residuos peligrosos y de remediación de suelos contaminados
4. Empresas que generan descargas de aguas residuales en cuerpos de agua considerados como “nacionales”.
5. Empresas o consolidados, sitios de trabajo y sustancias descritas en el Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de RENE que emitan más de 25,000 toneladas de CO_2 equivalente, considerando fuentes fijas y móviles.

Una vez que el usuario se ha identificado apropiadamente y ha logrado ingresar a la aplicación en línea, se ejecuta un algoritmo que ayuda a identificar qué secciones y tablas de la COA se deben presentar.

La clasificación del establecimiento requiere que el capturista conozca con detalle que es lo que se hace en su empresa o sitio de trabajo para poder seleccionar la actividad en las listas que se despliegan y contestar las preguntas complementarias.

Los documentos que pueden ser útiles para esta parte son los mismos que se mencionan como apoyo para la sección de “Datos Generales”, misma que contiene campos para identificar ante la SEMARNAT a la empresa y/o sitio de trabajo que presenta la COA. Se recomienda que el capturista esté debidamente capacitado para hacer la captura de la información y que conozca bien lo que se hace en la empresa.



Una vez se haya realizado la clasificación del establecimiento, no es posible volver atrás para editarla, por lo que es necesario hacerla apropiadamente en la primera vez

El la figura siguiente se muestra un esquema general del algoritmo que ejecuta la aplicación para clasificar el establecimiento.



Figura 1A. Estructura general del algoritmo de clasificación del establecimiento que reporta la COA que la aplicación ejecuta para habilitar las secciones y tablas que el establecimiento debe presentar.

Una vez que la clasificación del establecimiento está hecha, la aplicación habilitará las secciones y tablas que son obligatorias y las que son opcionales de presentar.

En la siguiente serie de figuras, se muestra una relación entre los tipos de sujetos obligados a presentar la COA y las tablas de cada sección que la aplicación habilitará.

Los títulos en rojo son las nuevas tablas de cada sección, además, las tablas anteriores (en negro) han sido rediseñadas también, todas ellas se explicarán con detalle posteriormente.

Recuadro A1. Tablas de la **Sección I "Operación y Funcionamiento"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
1.1.1 Diagrama de funcionamiento						
1.1.2. Eventos programados y no programados						
1.2. Insumos						
1.2.1. Emisión de Clorofluorocarbonos, Hidroclorofluorocarbonos, Hidrofluorocarbonos, Perfluorocarbonos y Halocarbonos						
1.3. Productos, subproductos y productos intermedios						
1.3.1. Generación de energía eléctrica						
1.4 Consumo anual energético						
1.4.1. Consumo anual de energía eléctrica						
1.4.2. Descripción y actividad de la flota vehicular						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A2. Tablas de la **sección II "Registro de emisiones de contaminantes a la atmosfera"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
2.1.1. Características de maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes						
2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas						
2.1.3. Descripción de la actividad ganadera del sector agropecuario						
2.1.4. Descripción de las actividades de la industria petrolera						
2.2. Monitoreos de parámetros normados y específicos establecidos en autorizaciones						
2.3. Registro de emisiones anuales a la atmósfera						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A3. Tablas de la **sección III** "**Registro de descargas de contaminantes en el agua: a cuerpos de agua (emisiones) y transferencias (alcantarillado), tratamiento por terceros que tengan emisiones o transferencias**" de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
3.1. Fuentes de extracción y aprovechamiento de agua						
3.2. Descarga de aguas residuales						
3.3. Tratamiento y otras fuentes de abastecimiento						
3.4. Registro de parámetros, emisiones y transferencias en descargas de aguas residuales						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A4. Tablas de la **sección IV "Informe anual de generación, manejo de residuos peligrosos y suelos contaminados y reporte anual de transferencia de residuos peligrosos"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
4.1. Informe de generación, almacenamiento y manejo por el propio generador de residuos peligrosos						
4.2. Transferencia de residuos peligrosos						
4.3. Informe del manejo de residuos peligrosos de empresas prestadoras de servicios						
4.4. Seguimiento a las actividades de los Planes de Manejo de Residuos Peligrosos						
4.5. Tratamiento de suelos contaminados						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A5. Tablas de la **sección V "Registro de emisiones y transferencia de contaminantes (RETC) y prevención de la contaminación"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento						
5.2. Emisiones y Transferencias de Sustancias RETC por operación normal y eventos programados o no programados						
5.3. Información específica sobre manejo y/o disposición final de Residuos Peligrosos o de tratamiento de aguas residuales que contengan Sustancias RETC						
5.4. Acciones de prevención realizadas en la fuente						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A6. Tablas de la **sección VI** "**Registro de emisiones de gases o compuestos de efecto invernadero"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
6.1 Registro de gases o compuestos con efecto invernadero						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Considerando solo el tipo de procesos que existen en los 10 subsectores correspondientes al sector de Industria Automotriz, la aplicación habilitará las siguientes tablas:

1.- Obligatorias: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4.1, 1.4.2, 2.1.1, 2.1.2, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2, 3.4, 4.1, 4.2
2.- Opcionales: 1.1.2, 1.2.1, 1.3.1, 1.4.3, 3.3, 4.3, 4.4, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6

En algunos subsectores, varias tablas que son obligatorias pudieran aparecer como opcionales y viceversa, además pudiera habilitarse un juego diferente de tablas si el establecimiento cae dentro de más de una clasificación como sujeto obligado y/o está en una situación particular

DATOS DE REGISTRO

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección, se reportan los datos generales del establecimiento, así como las autorizaciones otorgadas por la SEMARNAT, para ello es necesario contar con una copia simple de los documentos oficiales de la empresa y del representante legal, que se detallan como documentos de soporte y de referencia el siguiente recuadro, con la finalidad de que la información que se capture en la COA, sea verídica, confiable y actualizada.

Recuadro B. Información requerida para reportar el apartado de datos de registro

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
Identificación del establecimiento	• Año que se reporta • Nombre o razón social vigente • RFC • Nombre comercial • Número de Registro ambiental (NRA) • Datos del último cambio de razón social (fecha, NRA y/o nombre anterior • Registro único de personas acreditadas (RUPA) • Principal actividad económica del establecimiento • Clave del sistema de Clasificación Industrial de América del Norte (SCIAN)	• Registro Federal de Contribuyentes, RFC de la empresa • CURP del representante legal • Escritura pública • Número de Registro Ambiental, NRA otorgado por la SEMARNAT • RUPA otorgado por la Secretaría de la Función Pública si es que se tiene	• Año de actividades incorrecto, ⚠ Éste corresponde a las operaciones realizadas el año inmediato anterior, es muy importante actualizarlo • Nombre erróneo • Cambio de razón social, sin informar a la SEMARNAT. ⚠ En este caso, acudir a la SEMARNAT para solicitar la actualización de la LAU o la LF y el NRA, este último solo si el RFC cambió.
Autorizaciones del establecimiento	• En materia de atmósfera. # de Licencia ambiental Única (LAU) o # de licencia de funcionamiento (LF) • Aprovechamiento de aguas	• Licencia ambiental única (LAU), otorgada por la SEMARNAT otorgada a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Licencia de funcionamiento otorgada por la SEMARNAT otorgada	• No. de LAU o LF otorgada por otra autoridad, ⚠ se deberá de registrar sólo si fue otorgada por la SEMARNAT. Éstas solo se entregan a establecimientos de competencia federal en materia de atmósfera • Las empresas transportistas o de destino final de residuos no cuentan con autorización de la

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	nacionales.(# de autorización en concesión o asignación, dependencia emisora, volumen autorizado (m^3) • Descarga de aguas residuales (# de permiso, dependencia emisora, permiso de volumen de descarga (m^3) • Generación de Residuos Peligrosos (# de registro de generador) • Manejo de Residuos Peligrosos (# de autorización para la prestación del servicio, tipo de servicio autorizado)	a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Título de concesión o asignación otorgado por la Comisión Nacional del Agua • Permiso de descarga de aguas residuales otorgado por la CONAGUA Comisión Nacional del Agua • Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017) • Autorización como prestador de servicio de manejo de residuos peligrosos otorgada por la SEMARNAT	SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes • Los números de autorización especificados por el prestador del servicio de manejo de residuos no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo de residuos, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT • Los números de autorización especificados por el establecimiento para el tratamiento de suelos no existen o no están vigentes • El # de Registro de Generador (de residuos) corresponde al # de bitácora con que fue ingresado el trámite de Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017)
Representantes legales o persona física obligada del establecimiento	• Nombre y firma • CURP • Teléfonos • Correos electrónicos	• Firma electrónica que otorga el Sistema de Administración Tributaria (SAT) • Datos personales de el o los representantes legales	• Solo debe proporcionarse más de un representante legal en los casos en los que el poder notarial otorgado por la empresa requiera que la firma en la presentación de trámites sea de forma mancomunada
Domicilio del establecimiento	• Dirección (calle, # exterior, interior, colonia, CP, localidad, municipio, delegación, entidad federativa, teléfonos, correos electrónicos) • Domicilio y otros medios para oír y recibir notificaciones (mismos campos que para el domicilio) • Uso exclusivo de	• Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público • Correo electrónico, de preferencia el institucional u oficial	• Error en la dirección • Teléfonos y correos electrónicos incorrectos ⚠ La SEMARNAT informa a los establecimientos de asuntos relacionados con el reporte de la COA a través de estos medios, por eso es muy importante poner los correctos

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	la SEMARNAT para dirección y domicilio (tipo de vialidad, tipo de asentamiento humano, nombre del asentamiento humano)		
Ubicación geográfica	• Coordenadas geográficas del domicilio (latitud norte y latitud oeste en grados, minutos y segundos, altura respecto al nivel del mar en metros) • Universal Transversal de Mercator (UTM) (X, Y, Zona UTM, DATUM)	• Cartas topográficas de INEGI escala 1:50 000 • Clave de catastro o cualquier otra autorización que la autoridad competente haya otorgado y que contenga las coordenadas geográficas o UTM • Espacio digital geográfico de la SEMARNAT http://infoteca.la SEMARNAT.gob.mx/ website/Retc/retc/viewer.htm	• Error u omisión del registro de coordenadas geográficas
Datos del personal del establecimiento	• # total de empleados administrativos • # total de obreros en planta • # de empleados para el cuidado del ambiente (empleados verdes[1]), actividad realizada por el empleado verde	• Nómina de la empresa • Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público	• Omisión de datos de número de empleados • Omisión del dato de semana de trabajo en planta
Tipo de operación que tuvo el establecimiento	• Tipo de operación (marcar opción: año completo, operó parcialmente, solo actividades de mantenimiento, operó de forma intermitente, No operó) • Si no se operó el año completo, indicar el período	• Bitácora de operación • Programas de mantenimiento	• Omisión del dato de horas y/o semanas trabajadas

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	de actividades (fecha inicial, fecha final) • Horas y semanas de trabajo (actividad principal) en planta (# de horas y semanas) • Fecha de inicio de operación de la planta (día, mes, año)		
Capital, matriz y/o corporativo asociado al establecimiento	• Participación del capital (marcar opción: solo nacional, mayoría nacional, mayoría extranjero, solo extranjero) • Nombre de la cámara o asociación a la que pertenece y # de registro de la misma • Datos de la compañía matriz o corporativo (nombre, país, estado o provincia, # Dun & Brandstreet) • Listado de instalaciones consideradas en el reporte consolidado[2] de compuestos y gases de efecto invernadero • Anexar el dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE	• Acta constitutiva de la empresa • Registro ante cámaras o asociaciones. Si hay más de una especificar la que sea más relevante • Dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE • El número Dun & Brandstreet es un código de nueve dígitos que identifica y enlaza a todas las compañías de la base de datos dispersas en el mundo, se puede buscar en la documentación de la empresa • Inventario de instalaciones • Para el reporte consolidado se debe incluir los nombres de las instalaciones, sucursales, locales y lugares donde se almacenan mercancías o sitios que reportan compuestos y gases de efecto invernadero que se incluyen en éste	

Notas generales

Nota 1: En este nuevo formato, existe la opción de compartir la información proporcionada con el INEGI para fines estadísticos, la aplicación preguntará al usuario si lo autoriza o no.

Nota 2: En este nuevo formato, el registro de todas las autorizaciones se hace en esta sección y no en las que son destinadas a información técnica como la 3 y 4 como lo pedía el formato anterior

Notas particulares

[1] Los **empleados verdes** son aquellos que realizan actividades que contribuyen substancialmente a preservar y/o restablecer la calidad del medio ambiente, cuyas actividades pueden incluir: medir, controlar o disminuir emisiones de contaminantes atmosféricas (EA), medir, controlar, disminuir o tratar aguas residuales (AR), medir controlar, disminuir, tratar, manejar o trasladar residuos sólidos, peligrosos y de manejo especial (RE), medir, prevenir y controlar radiación (RA), investigación y desarrollo (estudios o proyectos), enfocadas a la reducción de emisiones (aire, agua, suelo), residuos (peligrosos, sólidos municipales, manejo especial) (EP) y otras actividades de protección ambiental (OP)

[2] El **reporte consolidado** de emisiones de compuestos y gases de efecto invernadero, solo aplica para los Sectores de transporte, agropecuario, residuos y comercio y servicios.

INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

El sector de “industria automotriz” está integrado por una serie de procesos que tienen que ver con diversos grupos o familias de materiales como metales (aluminio, hierro, acero en algunos casos), vidrio, plásticos, hules entre otros y con tratamientos de protección que al menos en México se consideran parte del sector químico como los químicos (fosfatizado, pavonado) y electroquímicos, por lo que describirlo implica mencionar algunos aspectos y procesos de los sectores de la industria metalúrgica y química, aunque en la presente guía se tratan con las particularidades que se conocen de la industria metalmecánica, en las guías propias de química y metalúrgica hay más información aunque con la perspectiva de dichas industrias.

En el presente documento, se da una descripción general de la elaboración de una buena parte de las materias primas (piezas base de materiales ferrosos) y de operaciones que están involucradas en los 10 subsectores, dedicados a la industria automotriz, empezando con una sección llamada “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz” donde se incluyen operaciones que están involucrados a lo largo de varios subsectores y que son parte integral en la fabricación de diferentes autopartes, con el afán de no repetir información, en secciones posteriores, se hace la referencia a dicha parte del documento que incluye la siguiente información: fundición de hierro y acero, corte de metales, soldadura, tratamientos térmicos, termoquímicos, químicos/electroquímicos de superficie. En la guía del sector químico se puede ver una descripción más amplia de los dos últimos, (comúnmente se engloban en el término “galvanoplastia”).

Para el subsector 6B “Producción de llantas y cámaras nuevas”, se incluye la descripción general de la producción de 3 productos básicos, que son las llantas, las cámaras y las corbatas.

El subsector 8I “Producción de motores a gasolina y diesel de uso industrial; sólo mediante procesos térmicos o de fundición”, incluye de manera general, el maquinado de pequeñas partes de metal que requieren para integrar un motor más el ensamblado general de todas ellas sobre el monobloque.

Para el subsector 8J “Producción de Maquinaria para transportar y levantar; si incluye procesos térmicos o de fundición” se describe de forma general, como es que se fabrica un ejemplar de maquinaria pesada, básicamente armando, ensamblando y soldando partes ya hechas, además de los tratamientos térmicos y químicos que reciben las piezas, algunas veces antes de ser ensambladas, otras después.

Para el subsector 9G “Producción de automóviles y camiones; incluye tracto camiones y similares” se muestra un esquema de la fabricación de vehículos en general, básicamente consiste en maquinar, ensamblar, armar y soldar, la caja de éste, y después hacer lo propio con cada una de las partes de todo tipo, cuya fabricación está clasificada en otros subsectores, posteriormente se reciben recubrimientos químicos, de pintura y laca, mismas capas que normalmente se

secan en un túnel de aire caliente proveniente de un horno.

Para el sector 9I “Producción de motores automotrices a gasolina o diesel” se remite al lector a lo explicado para el 8I ya que en lo general, los motores de uso industrial y de vehículos se producen de manera similar.

Para el sector 9J “Producción de partes para el sistema de transmisión automotriz; si incluye procesos térmicos o de fundición” se describe cómo es que se fabrican los ejes y semiejes, coronas, piñones, baleros, poleas macizas y taladradas, partiendo de piezas fundidas en materiales ferrosos, provenientes de la fundición de aleaciones de hierro y acero, siendo sometidas a operaciones de maquinado y según el caso, a tratamientos de mejora de algún tipo como los térmicos, termoquímicos, químicos entre otros.

Para el subsector 9K “Producción de partes para el sistema de suspensión y dirección” se hace la descripción para autopartes como ejes de suspensión, resortes y muelles que varían básicamente en los tratamientos de mejora que reciben.

Para el subsector 9L “Producción de partes para el sistema de frenos automotriz”, se describe la elaboración de seguros, resortes, cilindros, pistones y campanas para frenos, que son piezas que por lo general integran este sistema.

Para el sector 9M “Producción de otras autopartes; si incluye procesos térmicos o de fundición” se integran otros tipos de piezas que no están en ningún otro subsector o que pueden ir en varios de ellos, se escribe sobre la fundición del monobloque, de productos de hule, vidrio, de plástico y asbesto así como de ciertos materiales compuestos que integran en su fabricación a varios grupos de materiales.

Para el sector 9Q “Producción de motocicletas”, se describe la forma general de producir motocicletas actualmente, partiendo de las piezas que la integran y haciendo en planta los trabajos muy particulares que no se hacen en otros lados.

En la sección de servicios auxiliares se describen todas aquellas partes de una empresa que apoyan al proceso productivo y que lo hacen funcionar, como laboratorios, calderas de vapor, planta de tratamiento de aguas residuales, etc.

Ya que a lo largo de los procesos descritos, se tienen equipos de combustión en donde los gases producidos dependen (principalmente) del combustible usado, en el anexo III de esta guía se muestra una recopilación de los contaminantes característicos producidos según éste, de acuerdo con la base de datos SPECIATE 4.2 de la EPA, cuándo en el texto se haga la referencia “gases de combustión que dependen del combustible utilizado”, la especiación de éstos se puede consultar en dicho anexo. En el anexo II se pueden consultar los factores de emisión del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4, N_2O)

Los procesos productivos que se describen en esta guía tienen propósitos ilustrativos siendo responsabilidad del usuario reportar el proceso que corresponda a su instalación con los detalles que este contiene

A continuación se presentan los principales errores identificados en las Secciones de las COAs reportadas por la Industria automotriz del 2005 al 2009:

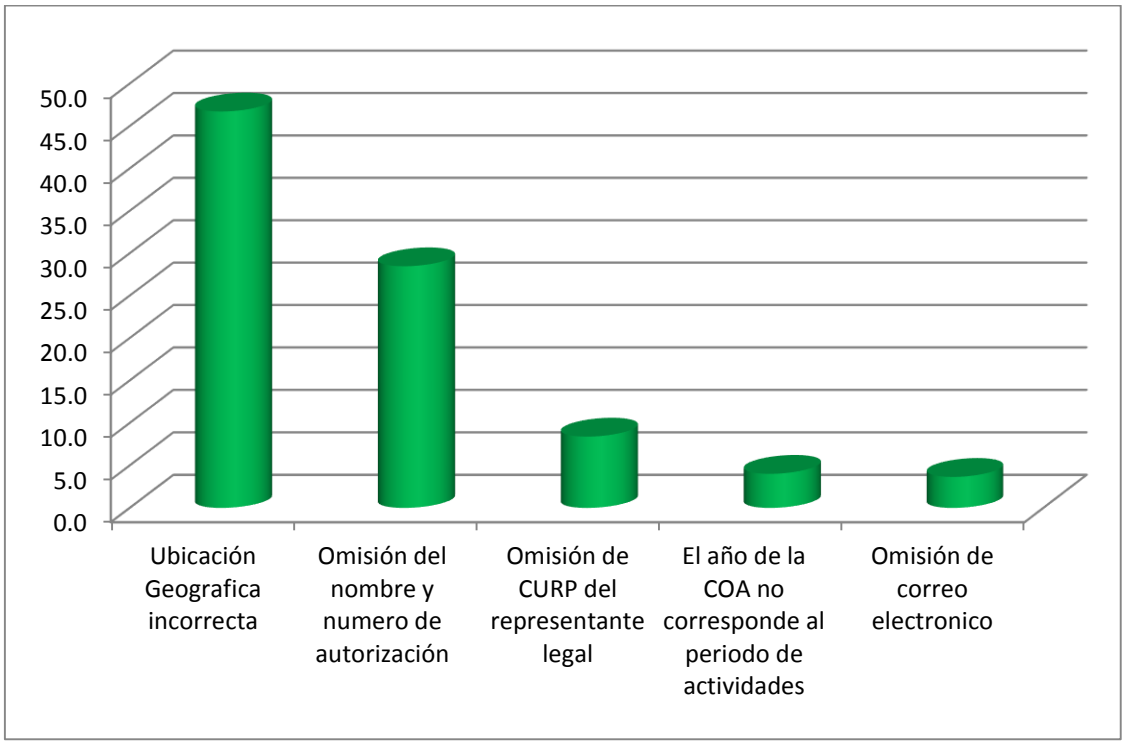


Figura 1. Errores más frecuentes en Datos de Registro de la COA (%)

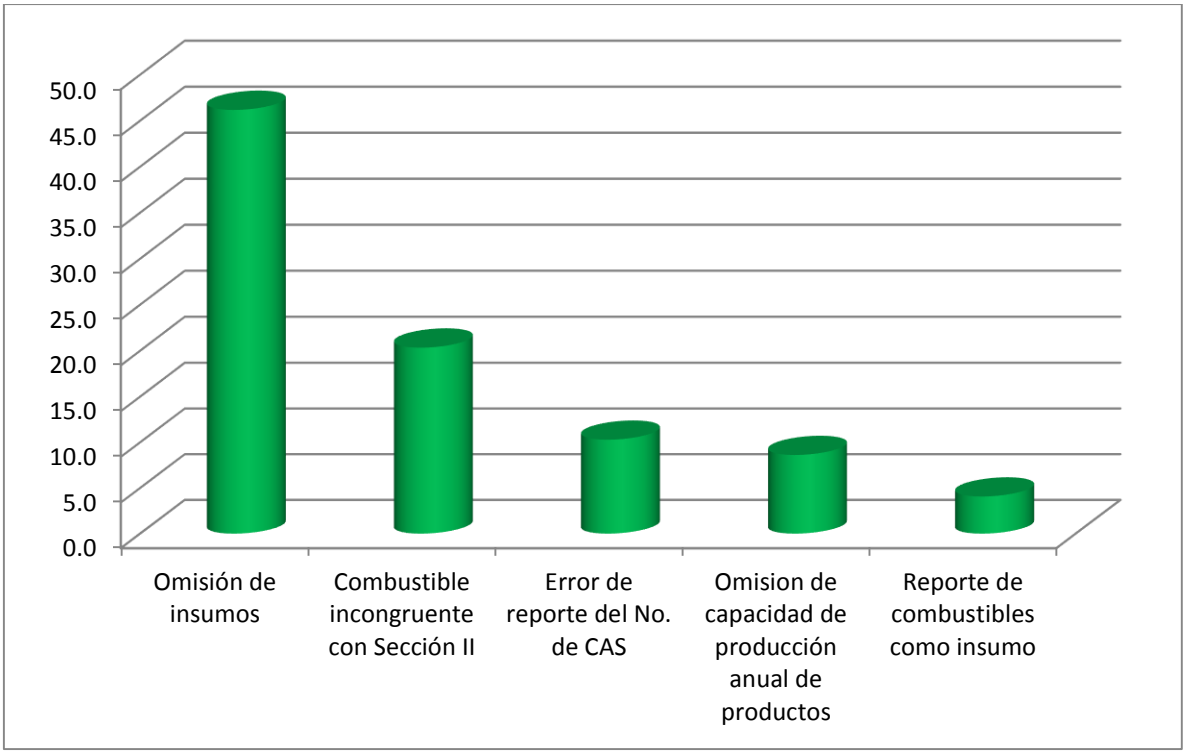


Figura 2. Errores más frecuentes en la Sección I de la COA (%)

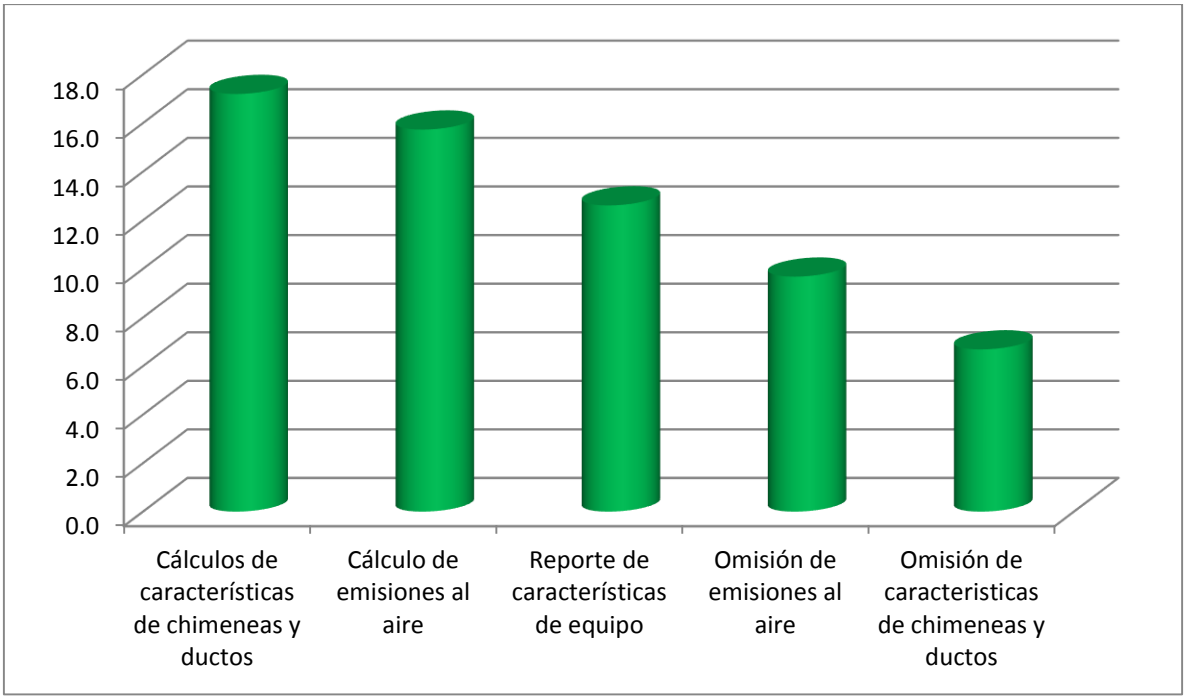


Figura 3. Errores más frecuentes en la Sección II de la COA (%)

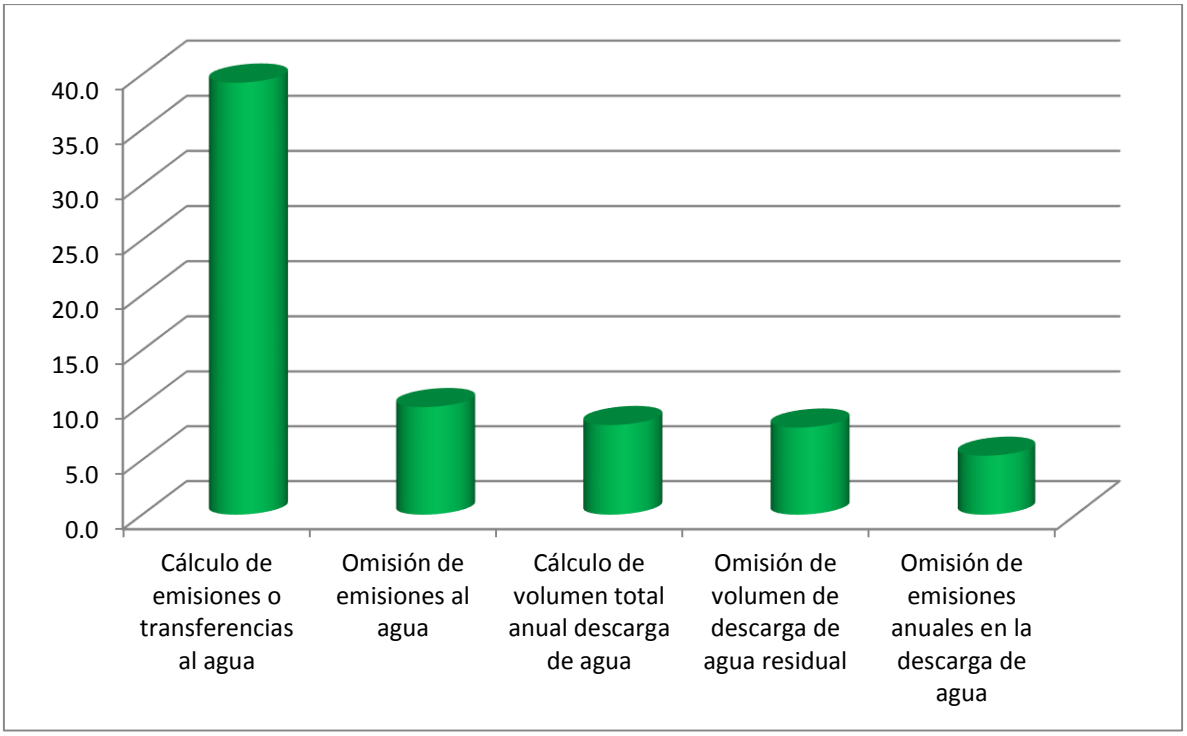


Figura 4. Errores más frecuentes en la Sección III de la COA (%)

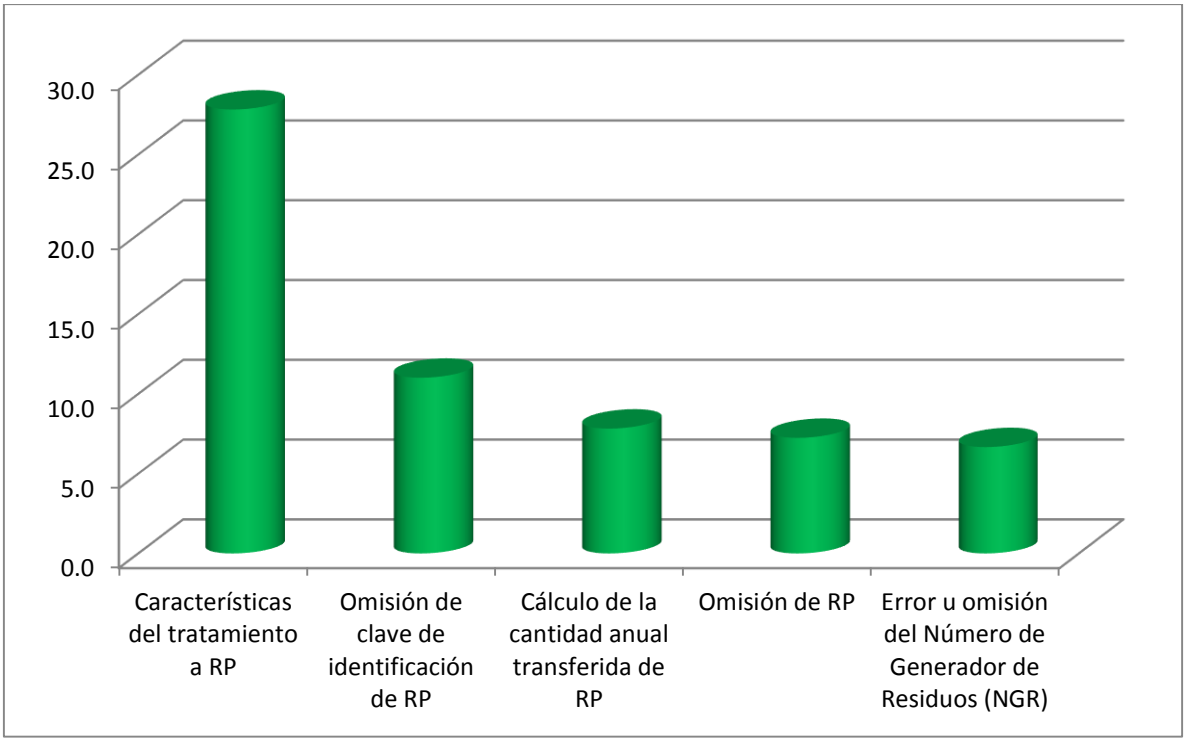


Figura 5. Errores más frecuentes en la Sección IV de la COA (%)

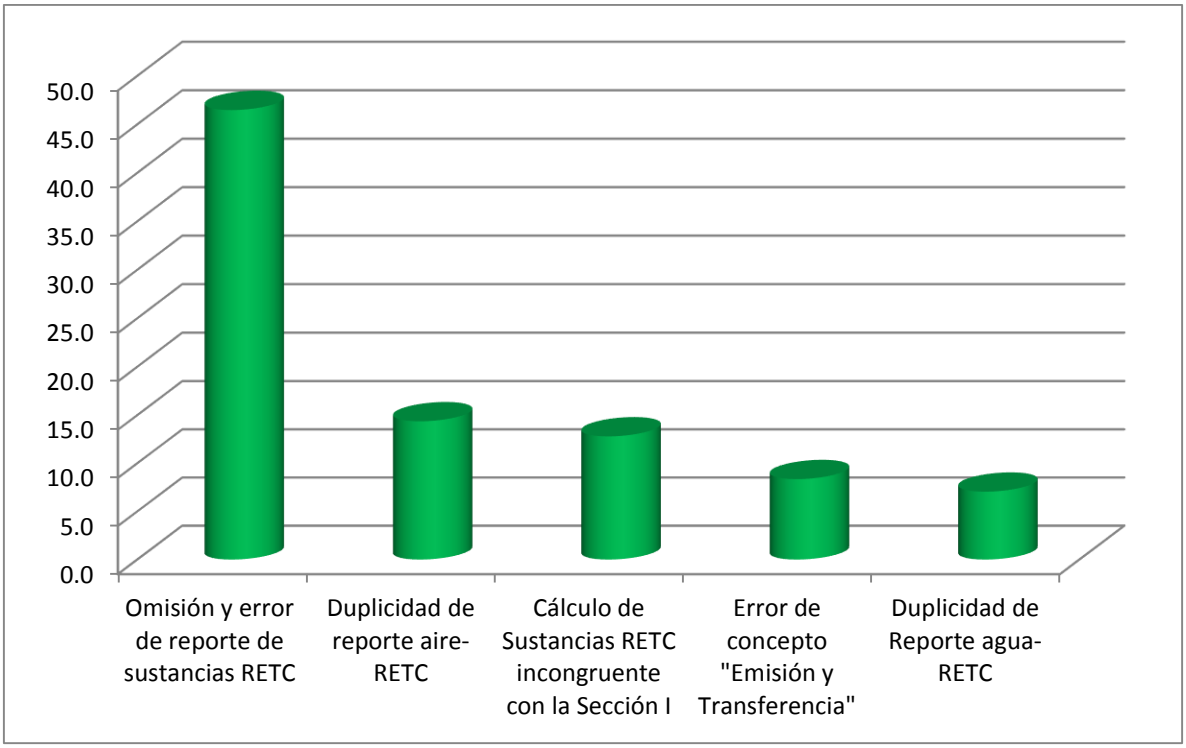


Figura 6. Errores más frecuentes en la Sección V de la COA (%)

Descripción General de los Procesos del Sector

BREVE HISTORIA DEL AUTOMÓVIL

Los primeros vehículos no propulsados por animales o el hombre mismo se hicieron en China en los años finales del siglo XVII, utilizando vapor, aunque nunca se llegaron a implementar como hoy en día, en 1769 Nicholas Joseph Cugnot desarrolló un triciclo con motor de vapor, hecho de madera y ruedas de hierro, diseñado para transportar cañones, el prototipo no funcionó y para 1771 se hizo otra prueba sin éxito, la idea de crear vehículos autopropulsados se retomaría en Inglaterra varios años después (Cura, S.A., 2011).

Para 1801 aparecen los primeros taxis a vapor, en 1840 se desarrolló un carro con motor de vapor (combustión externa) capaz de llevar a 18 pasajeros, para 1860 Etienne Lenoir patentó un motor primitivo de “explosión” que no tuvo éxito, para 1866 el alemán Gottlieb Daimler construyó el primer automóvil con un motor de combustión interna, en 1881 Jeantaud construye el primer vehículo eléctrico, alimentado por 21 baterías, esta invención no prosperó frente a los autos de combustión interna, para 1886 Karl Benz patenta vehículo con “un motor de gas”, en el mismo año la empresa DionButton & Trépardeux ofrece un catálogo de vehículos de combustión externa (vapor) (Cura, S.A., 2011).

Para 1888 el empresario William Steinway compra los derechos de las patentes de Daimler y se funda en los Estados Unidos la Daimler Motor Company, en ese mismo año el ingeniero Andrew Lawrence funda la Riker Electric Motor Company y más tarde la Riker Vehicle Company que ofrece vehículos eléctricos (Cura, S.A., 2011).

Para 1903 Ford funda su compañía, la Ford Motors Company y para 1908 es la compañía en el ramo con más éxito, empieza la producción del modelo T, para ese mismo año William C. Durant funda la General Motors Company (Cura, S.A., 2011).

En 1912 Ford introduce su línea de montaje en la fabricación de magnetos, automatizando en parte la fabricación de los modelos T, en 1920 se fabrica el primer auto tipo SEDAN, para 1922 Ford compra la marca “Lincoln”, para 1924 se utiliza pintura atomizada de DuPont para proteger los autos, también se lanza el primer auto Chrysler y para 1926 entra al mercado del automóvil de lujo (Cura, S.A., 2011).

En 1934 debutan el Chrysler Airflow y el DeSoto Airflow, los primeros en considerarse como automóviles “modernos”, para 1951 desarrolla y saca al mercado el motor “Hemi V8” con una cámara de combustión hemisférica, también en este mismo año se ofrecen los primeros autos con dirección hidráulica (Cura, S.A., 2011).

Para 1964 Ford lanza el Mustang y para 1969 Chrysler integra luces de alta intensidad para el manejo nocturno, en 1976 se añaden sensores de chispa y una computadora para el control de emisiones a diversos modelos (Cura, S.A., 2011).

En 1988 el Chrysler New Yorker es el primer modelo (al menos en América) en contar con una bolsa de aire como equipamiento estándar., en 1991 la General Motors crea la Satum Corp, para 1994 se ofrecen Vans con motor eléctrico y tienen buena aceptación aunque un mercado relativamente pequeño, para 1997 se abren espacio en el mercado los sistemas de navegación a bordo, Toyota empieza a vender sedanes híbridos de gasolina y electricidad (Cura, S.A., 2011).

En 1998 la Crysler Corp se une a la Daimbler Benz, para 1999 la Toyota desafía el mercado estadounidense de “pick-ups” de gran tamaño, para el 2000 HONDA saca el Insight, hibrido de gasolina y electricidad en Estados Unidos (Cura, S.A., 2011).

Otros Procesos Usados en la Industria Metalmecánica Automotriz

En la industria automotriz, se combinan una gran diversidad de procesos industriales para elaborar distintas partes con la calidad y características requeridas por las armadoras, en esta sección se incluye información general sobre operaciones (o subprocesos) que son comunes a muchos procesos de fabricación de autopartes.

PROCESO DE FUNDICIÓN Y MOLDEO DE HIERRO Y ACERO

En la industria automotriz, existe una gran cantidad de piezas elaboradas de materiales ferrosos, éstas sirven para hacer piezas del sistema de transmisión,

suspensión, dirección, distribución, de la carcasa, puertas etc. por tal motivo, se describirá brevemente una de las formas actuales de obtener tubos y placas que sirven de materia prima para una gran variedad de autopartes, la fundición y moldeo de materiales ferrosos.

La elaboración de piezas fundidas consiste en llenar un molde (hecho de arena, arcilla o metal) con un material derretido que se solidifica para obtener la pieza deseada acero. Este proceso es necesario para la elaboración de piezas complejas de gran tamaño y peso, o cuando el material (o aleación) es poco plástico y no puede ser forjado o estampado; cerca de 50% de las piezas metálicas se obtienen por fundición (Kucher, 1989).

Para la fundición de piezas de hierro se elaboran diferentes tipos de materiales (aleaciones), los principales son**:** hierro gris, hierro nodular, grafito esferoidal y hierro maleable. En cuanto al acero los productos que se obtienen pueden ser de: acero al carbono, de baja aleación, inoxidable, de manganeso, refractario (aleaciones a base de titanio, niobio, vanadio, molibdeno y tungsteno) y blanco, entre otras; las piezas elaboradas con estos materiales se utilizan en maquinaria pesada (para minería, válvulas, tuberías, partes de ferrocarriles y construcción) (Eusko Jaurlaritza, 2006).

La principal diferencia entre la fundición de hierro y de acero es la cantidad de carbono que contiene el material; el hierro tienen más del 2% de carbono y el acero menos 2% (Eusko Jaurlaritza, 2006). Por ejemplo, el hierro gris tiene entre 2 y 4%, el hierro maleable (también conocido como *blanco*) tiene entre el 1.8 y el 3.6%, mientras que el dúctil tiene entre el 3 y el 4%. Existen otros elementos importantes que le confieren propiedades a la aleación, como el silicio, manganeso, azufre y fosforo que se adicionan con diferentes propósitos y proporciones mencionado (USEPA, 2003).

Para los aceros también se tienen diferencias entre los porcentajes de carbón, por ejemplo el acero *bajo en carbón* tiene menos del 0.2%, el de *medio carbón* tiene entre el 0.2 y el 0.5% y el *alto en carbón* más que del 0.5%. Las propiedades finales de los materiales, son determinadas por la cantidad, distribución del carbono y composición química de la aleación, así como de la calidad del proceso de fundición, tasa de enfriamiento y tratamiento térmico posterior (USEPA, 2003). La figura siguiente describe esquemáticamente el proceso de fundición.

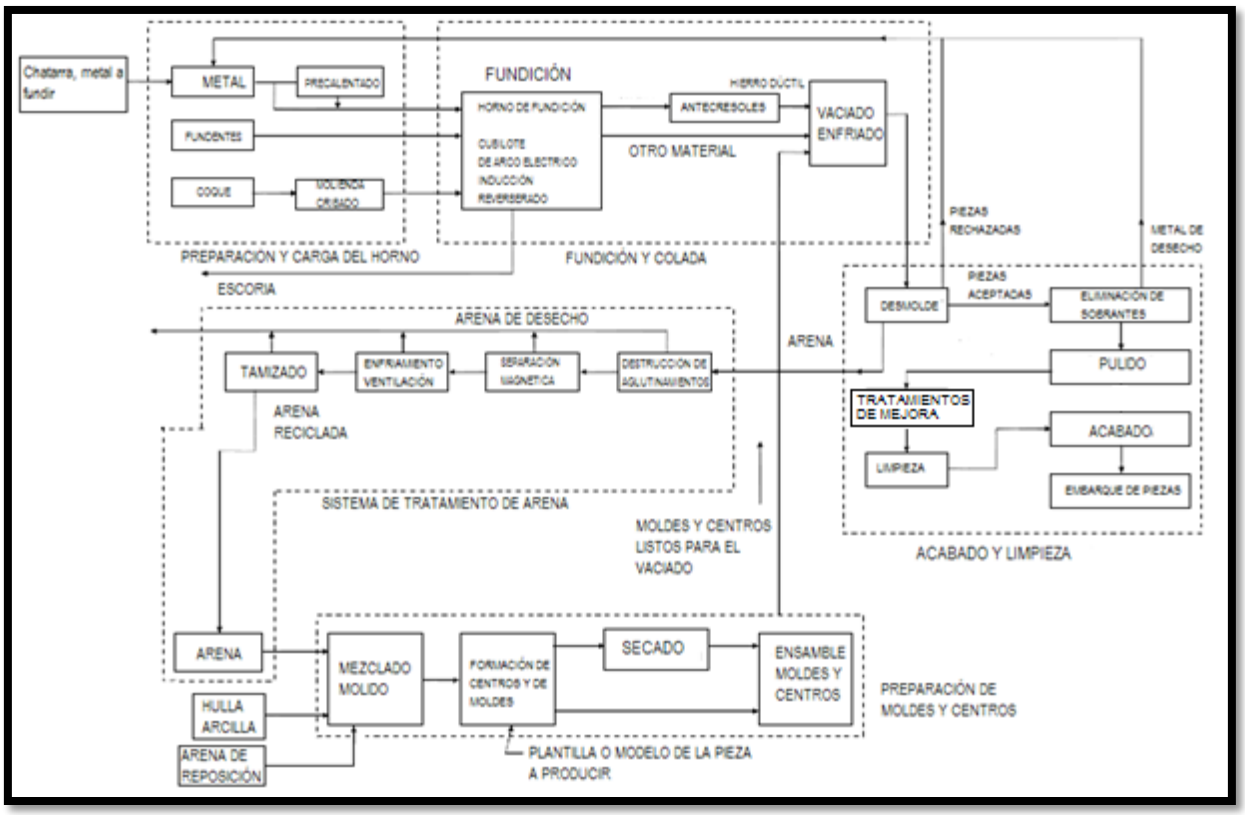


Figura 7. Diagrama de flujo general para una instalación de fundición y moldeo de hierro y acero. Modificado de (USEPA, 2003)

Las etapas de “mezclado y molido”, “arenas y materiales utilizados en la elaboración de moldes y centros”, “secado” y “sistema de tratamiento de arena” son iguales a los descritos en la sección de “Fabricación de mono bloques para motores de combustión interna” que básicamente es una fundición y moldeo de aluminio.

Limpieza y reciclado de arenas de moldeo

La **arcilla y la hulla** se **limpian** usando un separador magnético que elimina los restos de metal que pueda haber, después, se **mezclan** en la proporción específica para el producto deseado. A la mezcla de arcilla y hulla (compuestos carbonosos) se adiciona arena de reciclado y arena de reposición en proporciones preestablecida (Kucher, 1989).

Tipos de arenas de moldeo

Los materiales de corazones y moldes deben poseer resistencia mecánica, térmica (refractarios), permeabilidad a los gases y contractibilidad (docilidad) (Kucher, 1989). Existe una gran variedad de mezclas de moldeo, éstas se clasifican según su aplicación en:

1. Revestimientos, que sirven para recubrir las superficies para aumentar su resistencia al calor y para lograr una separación más fácil en el desmolde.
2. Rellenos, que sirven para dar forma y cuerpo al resto del molde.
3. Arenas unificadas que básicamente sirven para revestir y rellenar.

Dentro de la industria actual, se utilizan dos mezclas principales de arenas, las “químicas” y las “verdes”, además de otras mezclas específicas, como las arenas con aceite, con arcilla etc.(Eusko Jaurlaritza, 2006):

Las **arenas químicas** son muy usadas en la elaboración de corazones y en menor grado en moldes de fundición, son mezclas de arena común (dióxido de silicio) con aglomerantes químicos como: ácido fenólico, formaldehido, ácidos sulfónicos, silicato de sodio, ésteres orgánicos líquidos (diacetato y triacetato de glicerol), CO_2, uretano oleaginoso, resinas alquídicas, aminas diversas, diisiocianatos metílicos poliméricos, poliolisocianato, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio ácido, óxidos metálicos diversos, resinas novolacas de formaldehido fenólico, estearato de calcio, alcohol furfurílico, cloruros, nitratos, urea, sales de cobre de ácidos sulfónicos aromáticos, metanol y HCN entre otros (Coz, 2001).

Estas mezclas generan resinas furánicas y fenólicas que producen una mejor calidad en las superficies fundidas, son una excelente alternativa para hacer moldes de piezas muy grandes o para series muy cortas de piezas comunes (Coz, 2001), (Kucher, 1989), (Suárez, 2010).

Las arenas verdes son mezclas con arcilla, material carbonoso y agua, en donde la arcilla es el material aglutinante. La arena de óxido de silicio es el material más abundante (85 al 95%) aunque también se incluyen otras como olivino, zircón y cromomagnasita, en concentraciones del 4 al 10 (Kucher, 1989), mientras que el material carbonoso puede constituir del 2 hasta 4% de la mezcla, (Suárez, 2010).

La arcilla da resistencia mecánica y plasticidad, la arena constituye el cuerpo del molde, los orgánicos (carbón bituminoso molido y diversos productos derivados del petróleo) forman una atmósfera reductora para evitar la oxidación del metal, también se usan almidones y celulosas para regular la expansión térmica de la mezcla. Las arenas de olivino (zircón) se utilizan para elevar el punto de fusión y la densidad de la mezcla. En caso de ser necesario se emplea cromomagnasita para disminuir la adherencia al molde (Suárez, 2010), (Kucher, 1989).

Las arenas verdes pueden usarse como revestimientos, rellenos o ambas (unificadas) y son muy utilizadas en todo tipo de fundiciones.

Las **arenas con aceite** se utilizan para hacer los corazones, generalmente son de arena común con aceite vegetal o animal y dependiendo de las necesidades de la fundición a realizar, se pueden agregar otros insumos, generalmente petroquímicos.

Las **arenas con arcilla**, también utilizadas en los corazones, son de arena mezclada con arcilla como aglutinante, generalmente utilizada en corazones grandes sobre

armazones, (Kucher, 1989).

Mezclas de secado rápido que son otra alternativa utilizada en las mezclas de corazones, son las que utilizan vidrio líquido como aglutinante, estas no necesitan compactación y utilizan una corriente de CO_2 para secarse, son utilizadas en la producción masiva de piezas (Kucher, 1989).

Formación de moldes y corazones

Para hacer una pieza de metal fundido es necesaria una placa de moldeo (molde a máquina), que sirve de molde primario o maestro a partir del cual se elaboran los moldes de arena. Para fabricar una placa de moldeo se necesita:

1. modelo de la pieza a fundir (exterior),
2. modelo de los corazones o machos (interior),
3. cajas de moldes y de corazones,
4. máquinas surtidoras de material de moldes,
5. material para los moldes.

El tamaño de los modelos debe exceder el tamaño de la pieza final en una proporción lineal de sus dimensiones, éste exceso puede variar dependiendo del material a utilizar aunque en la mayoría de los casos es igual o menor al 2.5%, también es necesario considerar los sobre espesores que la pieza moldeada debe de tener de acuerdo con los tratamientos mecánicos posteriores (Kucher, 1989).

Las cajas de moldeo, generalmente hechas en un material resistente (como acero), se emplean para formar el molde de arena, por lo regular se hacen por mitades, buscando hacer la división de tal manera que el desmolde sea lo más sencillo y rápido posible. La caja se rellena con la mezcla de arena y, de ser necesario, el material de revestimiento y se deja secar. Las máquinas surtidoras pueden ser de percusión, prensado al vacío y lanzadoras de área, dependiendo de los moldes y la mezcla. Este proceso se puede hacer de manera artesanal o en serie, para el secado es común utilizar aire caliente. Cuando es necesario, las cajas de moldes y corazones pasan por un proceso de secado para darles la consistencia necesaria (Kucher, 1989), (USEPA, 2003).

Una vez listos, los moldes y corazones se colocan todos juntos, a ciertos corazones se les adiciona un pegamento o cola para que permanezcan en su lugar durante el ensamblaje, los corazones y partes del molde por donde pasará aceite, se recubren con polvo de talco para impedir que la arena se peque al metal y posteriormente puede contaminar el aceite. En la elaboración de piezas más complejas, en esta etapa se pueden adicionar piezas metálicas que serán parte de la pieza final (esto puede involucrar etapas adicionales en la fundición o antes de ella, según se necesite). Una vez que ha sido ensamblado el molde completo, se lleva al área de vaciado, donde recibirá el metal.

Otras formas de hacer moldes para fundición, también utilizados en ciertos casos

son las siguientes (Suárez, 2010):

1. A la cera perdida. Se elabora un modelo de cera de la pieza a producir y se cubre con capas de suspensiones refractarias y aditivos diversos (conocidos como estucos), una vez que el material tiene consistencia se elimina la cera con calor.

2. Espuma perdida. En la mezcla de arena se añade espuma de poliestireno y una vez que el metal fundido cae en el molde el calor descompone y evapora la espuma, facilitando el desmolde.

3. Yeso. Se utiliza este material para hacer moldes de piezas pequeñas y cuando la calidad en la terminación no es vital.

Selección y/o preparación de la chatarra

De usarse chatarra, ésta debe estar limpia, libre de polvos, otros materiales como vidrios, plásticos, papel etc. por lo que es necesario separarla adecuadamente y en el caso de sea difícil o imposible de separar mediante un proceso de selección y separación, se recurre a procesos de limpieza mecánica, hidrometalúrgicos y piro metalúrgicos aplicados a la chatarra previamente seleccionada.

Estos procesos muchas veces son necesarios para garantizar la calidad de la carga del horno de fundición, misma que puede tener exigencias mayores o menores según el producto final a elaborar. Por lo regular las empresas que hacen fundición y moldeo de metales no hacen este proceso, sino que compran la chatarra a empresas que se encargan de hacerlo y vender la chatarra “preparada” a las fundidoras y siderúrgicas.

Carga del horno

Consiste en colocar la chatarra pretratada y/o los lingotes de metal en un baño de metal fundido que se mantiene en el horno de fundición, la chatarra, mezclada con el material fundente, se coloca normalmente dentro del crisol de carga del horno, donde el calor del metal líquido que rodea la carga hace que se funda por conducción. Los materiales escoriantes se combinan con los contaminantes y flotan en la superficie, atrapando las impurezas. Es posible utilizar métodos mecánicos para sumergir la chatarra en el baño lo más rápidamente posible.

Si la materia prima está libre de impurezas (chatarra limpia, lingotes), los contaminantes emitidos en la preparación y carga son los de la fundición ya que la carga se hace generalmente en caliente, con material fundido en la base. La forma específica de realizar la carga del horno depende del tipo de horno utilizado, la cantidad de metal que se procese y de la tecnología aplicada en este tipo de instalaciones.

Fundición

Para obtener el material del que se hacen las piezas, se necesita una fuente del metal para fundir; ésta puede ser: lingotes, chatarra del metal o aleación, piezas rechazadas, rebabas y otros residuos derivados de la eliminación de sobrantes de la misma fundición. Adicionalmente, se necesitan fundentes que reducen el punto de fusión del metal y cuando es necesario, escoriantes para eliminar impurezas (Avener, 1989) y en ocasiones es necesaria una etapa de prefundido o precalentado para adecuar el material al horno (USEPA, 2003):

El combustible del horno también varía con el tipo de horno y tipo de producto, ya que en algunos casos no sólo cede su energía sino se integra como materia prima al integrarse a la aleación. Para el caso del coque se tiene que moler para dar un tamaño de grano adecuado para facilitar la combustión y la integración a la aleación, posteriormente se carga mediante un sistema de grúas y/o bandas transportadoras al horno (Coz, 2001).

Las características del material a fundir y del producto deseado dependen y determinan el tipo del horno de fundición. Los hornos más empleados para este proceso son: de cubilote, de arco eléctrico, de inducción y de reverbero.

Nota: Algunas fundiciones también incluyen la producción de metal (hierro) a partir de minerales ricos en éste, utilizando carbón de forma similar a un alto horno en una siderúrgica.

Una vez que el metal líquido ha sido preparado, se saca del horno y pasa a la sección de **metalurgia secundaria**, que puede ser tan simple como un antecresol que sirve para mantener caliente el material fundido, mientras se elimina la escoria y se le añaden otros materiales para **refinarlo** (acabar de purificarlo) y afinarlo (formar la aleación), o más compleja, con etapas o procesos de eliminación de otras impurezas (como el desiliconado) y/o como los de metalúrgica secundaria (inyección de gas inerte para mezclado, desgasado con vacío etc.), ambos mencionados previamente en los procesos de una siderúrgic (SEMARNAT, 2007).

Como ejemplo de operación, en la elaboración del hierro dúctil se agregan pequeñas cantidades de magnesio y cerio y luego se utiliza gas argón para homogenizar la mezcla(Angel, 2004).

El material, refinado y afinado, está listo para pasar a la sección de vaciado para formar piezas moldeadas, aunque también con este material se pueden hacer láminas y tubos.

Vaciado y enfriado

El metal es vertido en el molde completo (con corazones los debidamente instalados), el conjunto de canales a través de los cuales el metal entra en el molde (bebederos) es de acuerdo a las dimensiones de la pieza a producir, el sistema de

producción y el tipo de metal; en la parte superior de la pieza existen respiraderos para la salida de gases. En las piezas muy grandes se pueden formar cavidades por contracción (al enfriarse la pieza) por lo que se colocan depósitos de metal fundido para aportar material y evitar dichas cavidades (llamados “mazarotes”), para casos especiales, la colada se realiza en la misma área del moldeo (Kucher, 1989), (Suárez, 2010), (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Desmolde

Una vez que las piezas fundidas han solidificado, el molde de arena es destruido mediante vibraciones mecánicas o con agua a presión; por lo general los corazones son retirados con un soplete de agua a presión entre 3 y 10 MPa en cámaras hidráulicas especiales (Kucher, 1989). Los mazarotes se envían a la zona de materias primas para fundirlos y reciclarlos (Eusko Jaurlaritza, 2006), mientras que las piezas que por alguna razón no pasan especificaciones son descartadas y enviadas a reciclaje de metal (USEPA, 2003).

Al desmoldar las piezas generalmente quedan imperfecciones (rebabas) y residuos de los moldes, soportes y ductos necesarios para lograr la colada. Estos deben ser removidos para lo que se utilizan sierras de banda, discos de corte abrasivo y/o cortadores de arco, y cuando es necesario técnicas de soldadura. Todo el metal eliminado en esta sección se regresa para ser fundido otra vez y reutilizado (USEPA, 2003) y (Eusko Jaurlaritza, 2006). En la subsección de “soldadura” se pueden ver más detalles de estas técnicas.

Una vez que las rebabas han sido eliminadas y se han reparado las imperfecciones la pieza se limpia, mediante el granallado o con arena abrasiva o con el pulido con discos, para recibir un tratamiento térmico que mejora las propiedades del metal (Coz, 2001).

Tratamientos de mejora de propiedades

Dependiendo de las especificaciones del producto a elaborar, la pieza puede recibir en planta de fundición, una serie de tratamientos térmicos, termoquímicos, químicos, y/o electroquímicos (los dos últimos se ven con detalle en la guía de la industria química). Otros tipos de tratamientos, poco comunes para la industria metalmecánica automotriz incluyen los termomecánicos, criogénicos y eléctricos. La serie completa de estos tratamientos requeridos, por el cliente, los puede hacer el fabricante, el cliente (como las empresas automotrices) o parte y parte, según convenga.

Más adelante, en la subsecciones (de este documento) correspondientes, se puede ver con un poco más de detalle algunos de los más comunes de cada grupo (térmicos y termoquímicos).

Al terminar la serie de tratamientos (al menos los realizados en la planta del fabricante) las piezas pueden recibir uno de **acabado**, que puede mejorar sus características estéticas o simplemente constar de una limpieza y pulido posterior.

Las piezas terminadas, se alistan para ser embarcadas y vendidas.

IMPACTO AMBIENTAL DEL PROCESO DE FUNDICIÓN Y MOLDEO DE HIERRO Y ACERO

Durante el **mezclado y molido** de materiales para moldes, pueden emitirse partículas a la atmósfera. Durante la **preparación de arenas** (o material de moldeo) se generan contaminantes como partículas, HCN, H_2S (olores), amoniaco (NH_3), benceno y diversos compuestos aromáticos policíclicos (derivados de aglomerantes y catalizadores de origen orgánico); algunos gases se liberan en el enfriamiento y otros en la extracción de corazones para armar el molde completo (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Durante la **preparación de corazones y moldes** puede haber emisiones de benceno, aromáticos policíclicos, amoniaco y ácido cianhídrico, que se encuentran en los moldes y pueden liberarse paulatinamente durante su uso (Eusko Jaurlaritza, 2006). Durante el **secado** correspondiente se emiten gases de combustión, así como benceno, aromáticos policíclicos, amoniaco y ácido cianhídrico, resultado de la curación de los materiales (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Durante la **carga del horno**, si la materia prima está libre de impurezas (chatarra limpia, lingotes), los contaminantes emitidos en la preparación y carga son los de la fundición ya que la carga se hace generalmente en caliente, con material fundido en la base.

Si la preparación de la carga incluye procesos **piro metalúrgicos**, se producen contaminantes diversos como, polvos, cenizas sólidas (residuos orgánicos de combustión, metales pesados) y se emiten al aire, metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn entre otros), óxidos de nitrógeno (NOx), dióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono, dioxinas y furanos.

En la **fundición**, según el horno utilizado los principales contaminantes son; en un horno de cubilote son gases de combustión: CO_2, CO, SO_2, NOx, partículas de CaO, FeO, metales (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg), SiO_2, MnO, dioxinas, furanos (se estima una emisión de 10 para cubilotes de aire frio o tambor rotativo sin lavador de gases, 4.3 si el cubilote es de tambor rotatorio y tiene filtro de tela, 1 si es de aire frio y tiene filtro de tela y 0.03 si es de aire caliente y cuenta con filtro de tela, todo µg I-TEQ/ton de metal líquido producido) , COVs y compuestos aromáticos policiclicos (compuestos derivados del naftaleno, fenantreno, antraceno, pireno) (Eusko Jaurlaritza, 2006), (PNUMA, 2005).

Los principales contaminantes de los hornos de arco eléctrico son CO_2, CO y NOx, partículas que contienen óxidos de metales, dioxinas, furanos (niveles de emisión similares a los EAF antes vistos), COVs y restos de Ni, Cr^{+6}, Pb, Cd, As. (Eusko Jaurlaritza, 2006) (PNUMA, 2005).

Los principales contaminantes de los hornos de inducción son importantes cantidades de óxidos de metales, COVs, compuestos orgánicos poli cíclicos y restos

de Ni, Cr^{+6}, Pb, Cd, As, dioxinas y furanos (0.03 µg I-TEQ/ton de metal líquido producido) (Eusko Jaurlaritza, 2006) (PNUMA, 2005).

Los principales contaminantes de un horno de reverbero son CO, CO_2, NOx, dioxinas, furanos, HCl, HF, metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg) y COVs, aunque depende mucho del tipo de minerales fundidos usados; si no se utiliza chatarra como material de fundición, la lista anterior se reduce (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Cuando los hornos poseen lavadores de gases, se reducen las emisiones a la atmósfera aunque se generan efluentes líquidos con metales, metales pesados, sales (Coz, 2001) y dioxinas y furanos no se dispone de suficientes datos como para hacer estimaciones adecuadas.

En los **antecresoles**, los contaminantes son del mismo tipo que en los hornos de fundición pero por lo general menos abundantes, éstos tienen menor tamaño y mejor control por lo que se reducen las emisiones y las fracciones de cada contaminante cambian.

Los gases generados en el **vaciado y enfriado** se extraen hacia una casa de filtros de bolsas para colectar los polvos (Suárez, 2010); estos gases pueden contener CO, HCN, amoniaco e hidrocarburos como: benceno, derivados de antraceno, fenantreno, pirenos (aromáticos policíclicos). También se generan residuos sólidos en las *cucharas,* conocidos como *negros de fundición,* que contienen residuos metálicos que pueden contener Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn entre otros, algunos de los cuales se pueden volatilizar (Eusko Jaurlaritza, 2006).

En el **desmolde** se pueden emitir partículas COVs, CO, HCN y amoniaco, presentes en los moldes y corazones, además de vapores del metal fundido como principalmente Fe y otros en menor proporción como el Cr, Zn, Mo, Ti, según la aleación (Eusko Jaurlaritza, 2006). Durante el **pulido** pueden emitirse partículas muy finas, PM10 (USEPA, 2003).

Durante la eliminación de sobrantes se pueden generar partículas, rebabas y virutas, de usarse técnicas de soldadura se generarán residuos atmosféricos propios de estas operaciones también. Los contaminantes derivados de esta operación, se pueden ver más adelante.

Los contaminantes de los **tratamientos de mejora** dependerán de qué tratamientos se apliquen en planta (en algunos casos ninguno), éstos se pueden ver más adelante (térmicos, termoquímicos, químicos/electroquímicos de superficie). Del **acabado** se pueden generar polvos y partículas, en ocasiones residuos líquidos se generan también al utilizan soluciones de ácidos para **limpiar**.

CORTE DE METALES

El cortar metales es una operación que tarde o temprano se hace necesaria, según

las características del material a cortar, se le aplica una técnica para de corte y formar la parte específica deseada, las formas más comunes de hacer estos cortes son:

Corte de flama (con oxígeno). La pieza se coloca en una plataforma, los dispositivos de flama se posicionan según el tipo de pieza a obtener, estas precalientan la pieza hasta su temperatura de ignición (el metal emite radiación, se torna rojo), posteriormente un chorro de oxígeno se enfoca en el área precalentada, oxidando el metal en un punto concreto, lo que causa un surco en él y posteriormente una línea de corte, la pieza completa se refrigera para evitar deformaciones (Drweld, 2006) y (SEMARNAT, 2007).

Corte de plasma. En esta técnica se utiliza un arco eléctrico aplicado a una pequeña área de la pieza a cortar, el material se funde y un chorro de gas ionizado, formando un plasma, sale de un pequeño orificio a alta velocidad para retirar el material fundido, el arco opera entre 10,000 y 14,000ºC (Drweld, 2006), generalmente la pieza también es asegurada a una plataforma mientras se trabaja en ella y refrigerada para evitar deformaciones (SEMARNAT, 2007), actualmente existen muchas variaciones de esta técnica que se aplican según sea necesario y se disponga de los medios para hacerlo (Drweld, 2006).

Corte por amplificación de luz por emisión estimulada de radiación. Más conocida como LASER por sus siglas en inglés, con esta técnica no es necesario el contacto físico con la pieza de metal a cortar, ésta se asegura a una base y un dispositivo de laser (a base de CO_2, He y N) hace el trabajo (Drweld, 2006) y (SEMARNAT, 2007).

Corte con segueta. Se aplica a piezas más pequeñas utilizando esta herramienta, se puede usar un fluido mientras se realiza la operación para evitar el calentamiento y sus efectos en la pieza (SEMARNAT, 2007).

Corte con guillotina. Se utiliza una máquina que mueve una cuchilla o elemento de corte (puede variar su configuración) para separar láminas en secciones predeterminadas aplicando presión en ellas por medio del elemento de corte, el trabajo se hace en seco y se utiliza más para piezas relativamente pequeñas, (SEMARNAT, 2007).

Corte con agua. Se utiliza un dispositivo que aplica agua a gran presión en un punto específico de la pieza para seccionarla, ésta se sujeta a una plataforma la cual puede mover a la pieza o lámina para ajustar el corte, un ordenador controla los movimientos para lograr la precisión y exactitud, prácticamente no se desperdicia el material, se hace en frio, no presenta inconvenientes por materiales deflectivos y se pueden cortar espesores mayores si se añaden al agua materiales abrasivos, las presiones varían según el caso, teniendo un intervalo entre 300 y 3,500kg/cm^2 y las áreas de aplicación varían igual, entre 0.02 y 1.77mm^2 (CRC, 2011).

IMPACTO AMBIENTAL DEL CORTE DE METALES

Se pueden generar gases de combustión como CO, CO_2, NOx y otros, según el combustible utilizado en el proceso, (como el gas natural y acetileno) partículas suspendidas de carbono y sílice, otros polvos, humos de metales como Fe, As, Pb, Cd, Zn, Al, Cr, Mn, Mb, Hg, Ni, Ti, entre otros, ozono, virutas, sobrantes y rebabas, mismas que pueden ser fundidas otra vez (Drweld, 2006).

Los contaminantes anteriores pueden pasar al agua en operaciones de refrigeración, lavado y mantenimiento.

SOLDADURA

La soldadura (welding) de manera general se puede definir como una serie de técnicas para juntar dos metales, en el punto de unión se funden estos para que en estado líquido se mezclen para formar la unión, existe otro tipo de soldadura (llamada “brazing” en inglés que se traduce al español también como soldadura) en la que se unen dos metales simplemente utilizando otro material de aporte que se funde y aplica en la junta para lograr unión de ambas piezas, éste se une a la superficie de las dos piezas a unir, distribuyéndose entre las hendiduras y cavidades por acción capilar (Bagur, 2002) y (Drweld, 2006).

Las diversas técnicas de soldadura que existen hoy en día se clasifican según la forma de ser aplicadas y la cantidad de energía que consumen, algunas requieren solo del material de las piezas a unir pero otras necesitan de un material extra aportado para la unión, éstas, también llamadas juntas, pueden ser simples o complejas, dependiendo de las necesidades del trabajo, algunos tipos comunes de soldaduras encontradas en la industria son: la soldadura blanda, fuerte, por forja, con gas, con resistencia, por inducción, por arco eléctrico, por arco con hidrógeno atómico, por arco con gas protector, por vaciado, por fricción y por explosión, la temperatura alcanzada varía en cada una de ellas, desde los 400ºC hasta más de los 6,000ºC (Bagur, 2002).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA SOLDADURA

Durante la **soldadura** se pueden generar gases de combustión como el CO_2, CO, y óxidos de nitrógeno, ozono, humos metálicos que pueden incluir metales como Cd, Cr, Mn, Zn, Hg, Ni, Ti, V, Pb, Mb, Al, Fe, Sn, Be e In además de partículas de carbono, sílice y en ocasiones de asbestos, también se pueden despedir fluoruros procedentes de los fundentes utilizados, argón y helio que no son tóxicos pero son asfixiantes en lugares sin ventilación, también es posible la formación de acroleína si hay grasas o aceites en las superficies a soldar, (Bagur, 2002).

Los metales y partículas de carbono, sílice y fluoruros mencionados pueden pasar al agua en operaciones de refrigeración, lavado y mantenimiento.

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Según el *Metals Handbook* el tratamiento térmico es: una combinación de operaciones de calentamiento y enfriamiento, de tiempos determinados, aplicadas a un metal o aleación en estado sólido en una forma tal que producirá las propiedades deseadas (Avener, 1989).

Al aplicar calor a la pieza y posteriormente enfriarla se reducen tensiones interiores, se hace más fino el grano que los forma, se forman compuestos diversos entre los elementos presentes en el material, se difunden estos compuestos, se mezclan mejor, se homogeneíza la composición y las propiedades a lo largo de la pieza y se definen estructuras cristalinas (Avener, 1989), (Kucher, 1989) y(Bagur, 2002).

Previo a cualquier tratamiento de estos tipos, se debe garantizar que la superficies estén libres de todo tipo de contaminantes como virutas, polvos, restos de grasas y aceites, para hacerlo, se lleva a cabo un **desengrase** en donde se utilizan solventes como los glicoles, keroseno benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas, en forma de vapores o líquida (CNMA, 1998) (SULFINUZ, 2011).

Dependiendo del caso (por ejemplo, la exigencia de limpieza del tratamiento siguiente), serán las características de esta etapa, pudiendo ocurrir o no.

Para fabricar una pieza o parte de metal, es común realizar diversos tratamientos en serie, unos para preparar la pieza y otros para modificar sus propiedades, la determinación de la cadena de tratamientos debe hacerse cuidadosamente para evitar problemas como hipocalentamiento (que ocasiona falta de dureza), sobrecalentado (produce fragilidad), requemado (forma óxidos y no se puede corregir), oxidación y descarburación entre otros. Cada uno de los tratamientos requiere de diferente equipo; los hornos que se usan pueden ser de cámara, mufla o de baño, estos últimos, muy comunes, emplean un fluido para conducir el calo como aceites, sales fundidas, agua etc., pueden utilizar combustibles fósiles o electricidad. Algunos de los tratamientos térmicos utilizados en la industria automotriz son los siguientes:

El **austenizado** (primera parte del revenido austenítico) se aplica a piezas de hierro dúctil, consiste en calentar la pieza hasta una temperatura ligeramente menor a la critica que comúnmente es de 875 a 925ºC según la aleación usada, mantenerla por un período de tiempo según las características del material (2 a 4 horas generalmente), para luego apagarlo (enfriarlo rápidamente) a la temperatura de la segunda etapa, usando agua o aceit, (Interempresas, 2007).

El correspondiente revenido (segunda etapa del revenido austenítico) se puede llevar a cabo entre 400 a 450ºC o 235 a 350ºC (son comunes los dos casos anteriores), posteriormente se mantiene el material a la temperatura seleccionada por un tiempo según el material y las propiedades a obtener (usualmente de 1 a 6 horas) para después enfriarlo lentamente a temperatura ambiente, la primera combinación produce materiales de alta ductilidad y alta resistencia con una dureza intermedia, el segundo da como resultado una muy alta resistencia, excelente dureza pero una

ductilidad menor (Interempresas, 2007).

También se utilizan aleantes como el Cu, Ni y Mo (de usarse, se necesitan, al menos 4 horas a la temperatura de revenido) para mejorar aun mas estas propiedades, el Mn se evita ya que genera segregación, durante el tratamiento se debe de controlar muy bien los tiempos y cambios de temperatura para evitar la formación de perlita, (Interempresas, 2007).

La austenita es una “solución” sólida de carbono en hierro γ, tiene una estructura de cristal cubico con centro en las caras y presenta una mayor solubilidad para el carbono que la ferrita común, llegando a un máximo de 2.11% a 1148ºC y 0.8% a 723ºC, puesto que los átomos de carbono se mezclan mejor en el entramado de la austenita, el material adquiere un granulado (austenítico) que le da las propiedades arriba mencionados (Ashby, y otros, 1992), (Interempresas, 2007).

El **templado** se diferencia del austenizado en que la pieza se calienta a una temperatura ligeramente por arriba del punto crítico, que esta usualmente entre 900 a 950ºC según la aleación, o más si se busca eliminar carburos, mantener dicha temperatura por un periodo de tiempo según el material y las propiedades que se buscan para luego apagarlo (enfriarlo bruscamente) a temperatura ambiente para formar una estructura martensítica (Ashby, y otros, 1992).

La martensita es una forma alotrópica con centro en el Fe que se distingue por ser fase metaestable (no en equilibro) sobresaturada de carbono en hierro α, su apariencia al microscopio es de láminas y agujas, es común que coexista con la perlita y la vainita, durante su formación compita con estas si las condiciones son adecuadas. Los aceros martensíticos son más duros y mecánicamente más resistentes, aunque menos dúctiles y más frágiles (Ashby, y otros, 1992).

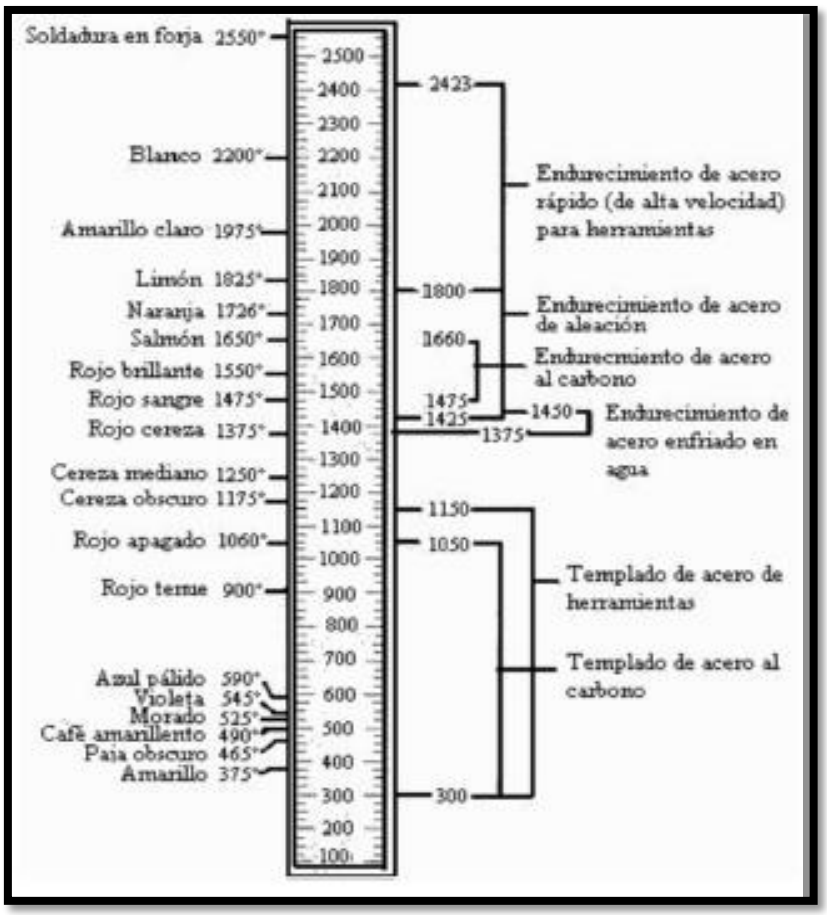


Figura 8. Intervalos de temperatura en los que se llevan a cabo algunos tratamientos térmicos (escala en ºF)

Los dispositivos de temple incluyen tanques con volúmenes grandes de líquidos para enfriar como agua, polímeros y aceites, también incluyen tanques de decapado y de neutralización (Kucher, 1989) y (Avener, 1989).

En esta figura se indica la temperatura de trabajo de cada material, y el color de éste.

El **revenido** consiste en calentar el material a una temperatura menor que en el templado y posteriormente enfriarlo relativamente lenta, se suele trabajar entre 400 a 600ºC durante 2 a 4 horas, se usa para complementar el templado. Se utiliza agua y/o aceite. Para mejorar las propiedades se pueden utilizar aleantes como el Cu, Ni, Mn, Mo. El revenido disminuye la fragilidad del material templado y conserva buena parte de la resistencia mecánica obtenida en este último, además de mejorar la ductilidad (Ashby, y otros, 1992).

Otra operación metalúrgica que se da a manera de tratamiento consiste en el chapado por inmersión en metal fundió, en ellos la pieza se sumerge en algún metal de protección (como el zinc que es muy usado para estos tratamientos) a una temperatura de 450ºC, ambos metales se unen en la superficie formando una capa que es mucho más resistente a la corrosión. Antes de este tratamiento la pieza se limpia con solventes o soluciones alcalinas, luego se trata con HCl para eliminar incrustaciones, luego se decapa con NH_4Cl y Zn de 65 a 80ºC para luego sumergirse en Zn a 450ºC por 4 o 5 minutos. Posteriormente la pieza se enfría por lo general bruscamente con agua o aire (PNUMA, 2005).

Otros tipos de tratamientos de mejora aplicados a metales incluyen los termomecánicos, criogénicos y eléctricos, mismos que por ser menos frecuentes, no se detallan en el presente documento.

IMPACTO AMBIENTAL DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Durante la **limpieza** previa de las piezas pueden generarse COVs provenientes de los solventes utilizados como pueden ser glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas.(CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011), también puede haber restos de virutas y grasas provenientes de la pieza, estos muchas veces se quedan en los residuos de solventes, mismos que deben de ser retirados para reutilizarlos (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011).

Propiamente en **tratamientos térmicos**, se pueden generar partículas, restos del metal tratado (Fe principalmente), gases de combustión como el CO, CO_2, NOx, SOx, HCT como benceno, derivados del antraceno, fenantreno y pirenos, amoniaco, metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg) principalmente por el uso de combustibles que los contienen (cuando es posible, se prefiere el uso de gas natural, más limpio y práctico) y como ya se mencionó HCN en algunos casos (Kucher, 1989) y dioxinas y furanos, sobre todo si hay restos de cloro provenientes de los solventes o de alguna otra fuente (Eusko Jaurlaritza, 2006).

En los tratamientos de galvanizado por inmersión en metal fundido pueden generarse dioxinas y furanos, por la presencia de cloro y las temperaturas de trabajo (PNUMA, 2005).

Los residuos líquidos pueden contener metales pesados, si se utilizan aceites para realizarlos, restos de ellos pueden acabar en las descargas de agua, si se usa agua o salmueras para los trabajos, pueden pasar al agua de descargas residuos de metales pesados y las sales.

Los residuos peligrosos pueden ser eventualmente, tambos de aceite gastado de los tratamientos térmicos aunque actualmente se procura utilizarlo las más veces posible y/o limpiarlo antes de tener que desecharlo.

TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS

Estos son aquellos que, además de los cambios producidos en la estructura del material (estructura cristalina, difusión de especies químicas, fases sólidas etc.) producen cambios en la composición química de la superficie mediante reacciones con diversos compuestos añadidos en el medio, usualmente requieren de un control de temperatura y se realizan en atmosferas con composición controlada.

Antes de aplicar un tratamiento de este tipo, se debe de asegurar que la superficie está limpia, primero se hace una **limpieza mecánica**, que consiste en aplicar a presión arena o bicarbonato de sodio y si es necesario, se lleva a cabo un **desengrase** la que se elimina residuos de aceites y grasas, utilizando gasolinas, solventes orgánicos como el keroseno, tricloroetileno, tricloroetano, cloruro de metileno y triclorofluoretano, aceites minerales y diversos glicoles, posteriormente se

lleva a cabo un **enjuague** para eliminar los restos de los solventes utilizados (FUNDES, 2003), (Interempresas, 2003),

El tratamiento busca aumentar la dureza de la superficie, dejando al resto del material ser más blando y más resistente mecánicamente, disminuir los esfuerzos de fricción, aumentar la afinidad de la superficie por los lubricantes (hacer que sean lubricadas con más facilidad), aumentar la resistencia a la corrosión, a la fatiga entre otros. Los tratamientos termoquímicos más comunes son (Ashby, y otros, 1992):

La cementación (C): Consiste en añadir átomos de carbono en la superficie para crear una capa superficial con mayor concentración de este elemento y por ende, más dura, se consigue al calentar al material (usualmente acero) hasta su temperatura crítica (entre 900 y 950ºC) y ponerlo, en esa condición, en contacto con un material rico en carbono, los tres métodos para hacer este tratamiento son (Interempresas, 2007):

1. Por empaquetado, que consiste en meter a la pieza a un empaque o caja cerrada, hecha o al menos que en su superficie interior contenga algún material rico en carbono (carbón vegetal por ejemplo), en estas condiciones, los átomos de carbono migran a las capas superficiales del metal, el proceso dura entre 4 a 6 horas generalmente, una vez que el material está listo, se deja enfriar en la caja y después se tiene que volver a templar y revenir para evitar deformaciones y eliminar la tensión superficial producida, para esto, se coloca en una prensa para calentara hasta 800 a 845ºC y se apaga en agua o aceite, después se reviene de nuevo a una temperatura menor de entre 400 y 600ºC aproximadamente para enfriarse lentamente, se obtienen capas material carburado hasta de 0.4 mm (Interempresas, 2007).

2. En baño líquido. La pieza se sumerge en cianuro de sodio o de potasio fundido a 845ºC por 15 a 60 minutos, para después enfriar rápidamente (apagar) en agua con sal, después se reviene de nuevo a una temperatura menor de entre 400 y 600ºC aproximadamente para enfriarse lentamente, se han logrando capas de hasta 0.75mm (Interempresas, 2007).

3. Con gas carburizante. La pieza se coloca en una cámara en donde se introduce gas caliente, comúnmente se utiliza metano o mezclas de hidrocarburos sin oxígeno, (entre 900 y 950ºC) y dejar la pieza expuesta por un tiempo que varía según el caso, después, se corta el flujo de gas y se deja enfriar la pieza, posteriormente la pieza se templa a 760ºC y se apaga en agua con sal, después se reviene de nuevo a una temperatura menor de entre 400 y 600ºC aproximadamente para enfriarse lentamente, así se logran espesores de hasta 0.7mm (Interempresas, 2007).

Nitruración (N). Consiste en introducir a la superficie de la pieza (usualmente de acero), nitrógeno atómico, con el fin conferirle mayor dureza, resistencia a la corrosión y a la fatiga, se utiliza en piezas que van a ser sometidas a esfuerzos de fricción grandes y a cargas constantes y grandes.

Para llevar a cabo este tratamiento termoquímico, se introduce la pieza en un horno, luego, se saca el aire y se introduce amoniaco para luego calentarlo a unos 500ºC, el amoniaco se descompone en nitrógeno e hidrogeno, este último se queda en la parte superior y el nitrógeno abajo, en contacto con la pieza, en la cual se empieza a adsorber (Millan Gomez, 2006).

Igual que el caso anterior, se necesita dejar enfriar la pieza para luego “templarla”, aunque a una temperatura menor a la crítica (como en el templado convencional), 760ºC y enfriarla en agua con sal, después se reviene de nuevo a una temperatura menor de entre 400 y 600ºC aproximadamente para enfriarse lentamente (Millan Gomez, 2006).

También es posible llevarla a cabo mediante excitación eléctrica, la pieza se mete a una cámara con atmosfera de amoniaco, la pieza a nitrurar se conecta a la corriente y funciona como cátodo, al aplicar una diferencia de potencial de entre 300 a 1000V los iones de nitrógeno van hacia ella, en este estado (iones) reaccionan fácilmente en la superficie, incluyéndose en ésta, formando nitruro de hierro. Esta técnica es muy lenta (1mm por cada 100 horas de tratamiento) aunque no es necesario del templado posterior y es posible proteger partes de la pieza de la nitruración al cubrirlas con un baño de una aleación de estaño y plomo 1 a 1 (Millan Gomez, 2006).

Nota: El acero empleado en la pieza debe de ser especial para someterse a esta técnica, como el acero al Cr. Mo y V de alta o media resistencia y acero al Cr, Al y Mo de alta dureza, todos aptos para la nitruración (Millan Gomez, 2006).

Carbo nitruración (C+N). Consiste en añadir a la superficie de la pieza átomos de carbono y nitrógeno, para realizarlo la pieza se coloca en una cámara en donde se introduce gas caliente, comúnmente se utiliza metano, etano, amoniaco y monóxido de carbono, a temperaturas entre 650 y 850ºC y dejar la pieza expuesta por un tiempo que varía según el caso, después, se corta el flujo de gas y se deja enfriar la pieza, posteriormente la pieza se templa a 760ºC y se apaga en agua con sal, después se reviene de nuevo a una temperatura menor de entre 400 y 600ºC aproximadamente para enfriarse lentamente (Interempresas, 2007).

Sulfinización (C+N+S). Consiste en añadir átomos de C, N y S a la superficie del material ferroso, para hacerlo, es necesario un estricto lavado de la pieza, seguido de un precalentamiento lento hasta los 450ºC, luego se sumerge la pieza a un baño de sales a 565ºC con estricto control de temperatura, para luego dejar enfriar la pieza y limpiarla con una solución especial a 100ºC (SULFINUZ, 2011).

IMPACTO AMBIENTAL DE LOS TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS

De realizarse la **limpieza mecánica**, se generan partículas suspendidas en el aire y residuos sólidos mínimos.

Durante el **desengrase** pueden generarse COVs provenientes de los solventes

utilizados como pueden ser glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011), también puede haber restos de virutas y grasas provenientes de la pieza, estos muchas veces se quedan en los residuos de solventes, mismos que deben de ser retirados para reutilizarlos, (CNMA, 1998) (SULFINUZ, 2011). Los residuos líquidos pueden incluir restos de solventes utilizados, los residuos sólidos pueden incluir solventes muy sucios o lodos provenientes de la limpieza por extracción de los solventes.

Durante los **tratamientos termoquímicos**, además de los gases de combustión como CO, CO_2, NOx, SOx, HCT como benceno, derivados del antraceno, fenantreno y pirenos, amoniaco, metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg), generados para proveer la energía necesaria, habrá restos propios de cada tipo de tratamiento como los siguientes:

> Durante la **cementación con gases**, habrá residuos gaseosos que contengan hidrocarburos, hidrogeno generado, si se realiza en baños de cianuros (muy tóxicos), pueden contener vapores de éstos, de realizarse por empaquetado habrá CO adicional y hollín (Kucher, 1989), (Interempresas, 2007).
>
> En la **nitruración** puede haber residuos gaseosos que contengan amoniaco e hidrógeno (Millan Gomez, 2006). En la **carbo nitruración** puede haber residuos gaseosos que contengan restos de hidrocarburos usados, amoniaco, hidrógeno y CO. En la **sulfinización** se puede haber residuos líquidos con restos de las sales utilizadas (SULFINUZ, 2011).
>
> Durante el **apagado y/o lavado** posterior de cualquiera de estas técnicas, pueden generarse residuos líquidos que contengan sales y metales pesados (Interempresas, 2007).

En este tipo de tratamientos hay que destacar que las empresas que lo hacen, por lo regular tienen equipos de control de emisiones adecuados para reducir al máximo o incluso eliminar ciertos contaminantes como sistemas de poscombustión, ciclones y lavadores de gases, plantas de tratamiento de aguas, entre otros.

TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS DE SUPERFICIE (GALVANOPLASTIA)

Los tratamientos químicos superficiales consisten en cubrir superficies metálicas (o plásticas), utilizando diversos metales como el cadmio, cobre, níquel, estaño, oro, plata plomo o zinc, mediante procesos químicos o electroquímicos.

En la industria en general, los procesos químicos y electroquímicos se aplican sumergiendo la pieza a tratar en “baños” sucesivos que van cumpliendo diferentes objetivos. Al final de toda la secuencia, se obtienen las piezas protegidas con mejores propiedades físicas y químicas que las hacen más adecuadas para su función. En la industria metalmecánica, este tipo de actividades son de vital importancia para cumplir con los estándares de calidad actuales. Las etapas de los

tratamientos químicos/electroquímicos de superficie se resumen en el siguiente recuadro mostrado a continuación:

Recuadro 1. Resumen de las técnicas más comunes de tratamientos químicos/electroquímicos más comunes en la industria

Etapa	Aplicación	Objetivo
Preparación física	Métodos mecánicos como la vibración, desbastado con esmeril, pulido, abrillantado con discos de trapo. Chorro de arena o bicarbonato de sodio	Eliminar impurezas "grandes" de la pieza.
Tratamientos físicos previos	Soluciones acuosas, alcaninas y/o ácidas. Solventes generales como gasolinas, kerosenos, aceites minerales	Eliminar residuos gruesos de grasas y aceites
Pre tratamientos superficiales	Desengrase (fino) con solventes (benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, cloruro de metileno, triclorofluoetano, fenol etc.), surfactantes, soluciones alcalinas o ácidas, electrolíticas, ultrasonido. Decapado con soluciones ácidas o básicas concentradas Abrillantado con soluciones ácidas (generalmente), se aplica en lugar del decapado Activado o desoxidado con ácidos con H_2SO_4, HF, HCl, HNO_3.	Eliminar los residuos más finos (pequeños) de grasas, aceites y óxidos de las piezas a tratar Para aumentar la rugosidad del sustrato y mejorar el anclaje de capas posteriores. Para aumentar la brillantez Para eliminar residuos de óxidos de la superficie, mejora las reacciones posteriores.
Procesos de terminación "químicos"	Fosfatizado (muy usado en la industria metalmecánica automotriz) Pavonado (usado en la industria metalmecánica automotriz) Cobreado Niquelado	Estos procesos se hacen generalmente para aumentar la dureza, resistencia a la corrosión y/o alguna otra propiedad superficial. Se pueden hacer en secuencia, según las especificaciones de la pieza a proteger (tratar). La conformación de los baños varía en cada caso. Pueden incluir una cuba de enjuague, de tratamiento, etc. dispuestas en distintas conformaciones para hacer más eficiente el proceso. Consideraciones sobre la dilución del enjuague, arrastre y consumo de agua son importantes.
Procesos de terminación "electroquímicos"	Niquelado Cromado Cobreado Cincado Anodizado (sobre todo de Al) Cadmiado Latonado y acabados de bronce Estañado Metalizado (de plásticos) Electro pulido Pasivado Sellado Lacado electrolítico Des metalizado	
Secado	Con agua caliente y en condiciones atmosféricas Con aire caliente (calentado indirecto)	Para eliminar los rastros de la solución usada, impidiendo la formación de manchas,

Etapa	Aplicación	Objetivo
	En centrífugas	corrosión y contaminación de otras áreas con los químicos usados.

Cuando en el texto se haga mención a los tratamientos o procesos referidos en el recuadro anterior, el lector podrá consultar el detalle de ellos en la guía del sector químico ya que estas actividades de la industria automotriz se consideran parte de dicho sector (al menos administrativamente).

6B. PRODUCCIÓN DE LLANTAS Y CÁMARAS NUEVAS

Las llantas y cámaras son parte esencial de la industria automotriz, ya que son los elementos que están en contacto con el suelo y que permiten que la energía de rotación transferida a ellas, se convierta en movimiento de desplazamiento del vehículo.

A continuación se dará una descripción general de cómo es que se fabrican las llantas y las cámaras.

FABRICACIÓN DE LLANTAS

Una llanta es un ensamblaje complejo de muchos componentes y una gran cantidad de materias primas, la composición de la goma varia a lo largo de las diferentes capas del neumático, éstas se formulan para poder responder de la mejor manera a las exigencias de flexibilidad, resistencia y adherencia, también se utilizan diferentes tipos de cables metálicos y de materiales sintéticos.

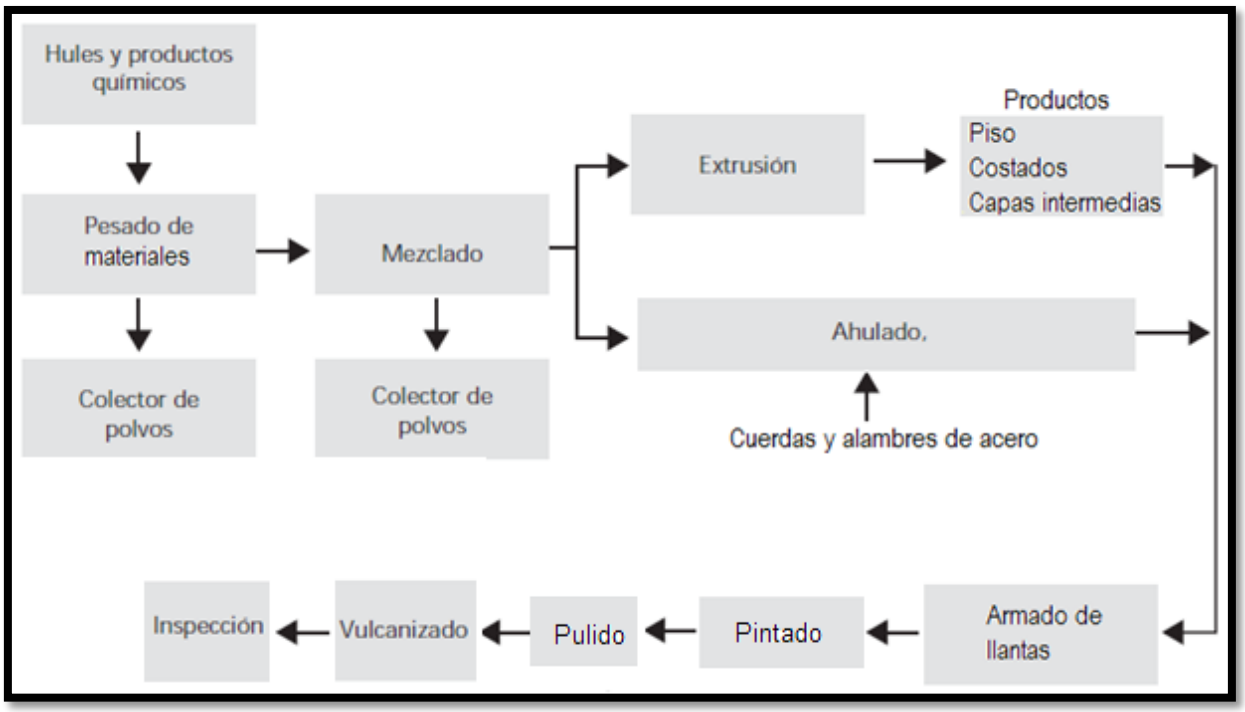


Figura 9. Esquema del proceso de producción de llantas, modificado de (SEMARNAT, 2007)

Materias primas (hules y otros insumos químicos). Éstas se guardan en un almacén que va de acuerdo a los requerimientos de cada materia prima, los hules naturales en particular requieren de cuidados especiales para evitar que se deterioren, la lista de materias primas a utilizar varía según el tipo de producto a fabricar, cada capa que conforma la llanta puede necesitar de una lista diferente de materias primas y/o de cantidades diferentes de cada una.

Algunas de las materias primas que se utilizan para fabricar llantas para vehículos automotores de todo tipo, llantas industriales, radiales, agrícolas entre otras son:

1. Hules naturales de diferente tipo (poliisoprenos con diferentes características), estireno butadieno, cis-2-metil, 1,3 butadieno. Polímeros sintéticos diversos que generalmente sirven como elastómeros y en muchos lugares son conocidos comercialmente como hules y/o cauchos sintéticos como el poli(butadieno) “alto en unidades “CIS”, otros poli(butadieno)s, copolímeros de isopreno isobutileno, aceite aromático extendido (copolímero de estireno y butadieno), poli(isobutileno)s, poli(cloropreno)s (también se les conoce como neoprenos), hule SBS (copolímero de estireno, butadieno, estireno), poli(quinolinas) (Michelin, 2006).

2. Terpolímeros de etileno-propileno-dieno, el último “dieno” (cadenas alifáticas con dos dobles enlaces) puede variar, se pueden utilizar dienos conjugados (dobles enlaces separador por uno simple), alenos (tienen un carbono con dos dobles enlaces) o aislados (los dobles enlaces están separados por más de un

enlace simple). Los terpolímeros se caracterizan por tener ser materiales heterogéneos con una fase rígida y otra elastomérica (Michelin, 2006).

3. Ceras parafínicas diversas, mezclas de hidrocarburos sólidos, glicéridos de entre 16 y 18 átomos de cadena, cadenas muy cortas de polietilieno ligeramente ramificadas. Aceites parafínico, naftenico, mineral, mezclas de diversos hidrocarburos (varia), otros aceites naturales. Resinas fenólicas y otras. Minerales como caolín, óxido de zinc, carbono (minerales abundantes en este elemento), azufre. Ácidos orgánicos como el esteárico y palmítico y mezclas de ellos. Otros compuestos como el 4-(1,1 dimetil propil) fenol y su sulfuro, clorobutilo, benzotiazoles, sulfanamidas, guanidinas con Rx aromáticos, aminas y diaminas aromáticas, sales de cobalto del ácido naftenico, acetona entre otros (Michelin, 2006).

Pesado de materiales. Según el tipo de capa que se vaya a fabricar, se necesitan de diferentes materiales, como los ya mencionados, éstos, además de los que forman en si el cuerpo de la llanta, pueden ser catalizadores, cargas reforzadoras, antioxidantes, agentes de vulcanizado, plastificantes etc. (Michelin, 2006).

Mezclado. Una vez que los componentes están debidamente pesados según las proporciones necesarias para cada caso, se mezclan para formar un material homogéneo, esta operación puede incluir una máquina mezcladora y/o un molino de rodillos para garantizar la uniformidad del tamaño de grano de los materiales (Michelin, 2006).

Extrusión. Una vez el material está mezclado, se mete a un extrusor, en donde los materiales se funden conforme se mueven por un tornillo que los presiona y calienta, para formar las diferentes laminas o capas, como las que forman el piso, los costados y otras capas intermedias, de ser necesarios, se cortan los sobrantes para dejar listas las capas que constituirán la llanta, por lo general, se utiliza agua en un sistema cerrado (solo se reponen las pérdidas por evaporación) para favorecer o acelerar el enfriamiento, algunas empresas adicionan aquí, una serie de aditivos que facilitan esta operación, que para fines de esta explicación, se mencionaron en la lista de materias primas (Michelin, 2006).

Ahulado. La mezcla se lamina, igual que en la extrusión pero se meten cables de acero entre capas de material, estos le dan soporte a la llanta, esta etapa también se puede realizar durante el armado de la llanta, simplemente colocando los cables entre dos capas de hule adicionadas al momento de formar la llanta (Michelin, 2006).

Armado de la llanta. Para armar la llanta se cuenta con un cilindro rotativo que es flexible, pudiendo aproximar sus extremos longitudinales, la primera capa es una lámina de caucho sintético impermeable al aire, misma que hace las veces de cámara de aire en las llantas actuales (esta “capa” puede ir o no, se incluye en la fabricación de llantas con cámara integrada), posteriormente se añade una lona de fibras textiles entre dos capas de goma, formando una armadura radial, después se introduce la capa con los aros de acero o primero una capa de material de soporte

para los aros seguidos de éstos, uno en cada extremo del tambor, la capa de textiles se dobla sobre los aros de acero para reforzar la estructura, dependiendo del tipo de llanta, se sigue añadiendo otras capas de materiales (capas intermedias), después se añaden las capas de los lados, hechos de un material flexible y resistente a la fatiga por flexión, una vez terminado, el tambor reduce su eje longitudinal y las capas pegadas a él se levantan, formando la llanta, después, se añaden dos capas de hilos metálicos constituidos oblicuamente, ambas capas superpuestas forman un entramado de pequeños triángulos que limitan las deformaciones de la llanta, finalmente se coloca la capa de rodamiento, la capa más externa y en contacto con el suelo (Michelin, 2006).

Pintado. Una vez ha sido armada la llanta, de ser necesario, se le agrega la pintura necesaria para hacer los grabados de la llanta (letras, marcas, dibujos etc.).

Vulcanizado. La llanta cruda, también conocida como “verde”, se lleva a un molde para cocer los materiales, este molde también tiene grabados los dibujos que llevará la llanta, en el interior una membrana se llena de agua caliente a presión, lo que pega las capas de la llanta al molde, con la energía y el vapor que circula por el molde, las cadenas de átomos que constituyen a los materiales se unen a otras mediante átomos de azufre, haciendo que los materiales pasen del estado plástico al elástico (Michelin, 2006). Otras tecnologías utilizan, en vez de agua, una mezcla de vapor de agua y nitrógeno a presión (SEMARNAT, 2007).

Pulido. La llanta se le pule para quitarle los restos y rebabas de la fabricación, después se pasa por una *inspección* manual y a un optimizador que determina el punto alto de balanceado para que ajuste en el montaje con el rin, después se lleva a una bodega y al centro de distribución (Michelin, 2006).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE LLANTAS

En el almacén de **materias primas** es posible que se encuentren residuos de materias primas así como contenedores de éstas que constituyen residuos sólidos.

Durante el **pesado de materiales** puesto que muchos materiales se trabajan en seco, en el área puede haber partículas suspendidas de ellos, generalmente por esto se instalan colectores de polvo en la zona y extractores para capturar la mayor parte de los ellas, algunas instalaciones cuentan con extractores separados para el pesado del azufre (para vulcanizar) y para el resto de los insumos y materias primas.

Durante el **mezclado** puede haber también liberación de partículas y generalmente el área cuenta con colectores de polvos, durante el mantenimiento se pueden generar residuos sólidos y peligrosos derivados de los residuos de materiales mezclados.

La operación de **ahulado, armado y vulcanizado**, se hacen en máquinas especiales (una para cada operación), mismas que requiere de constante lubricación, por lo que se generan residuos peligrosos (aceites lubricantes gastados principalmente) en cantidades apreciables. También pueden desprender vapores (COVs) de sustancias

como benceno, bifenilo, cloroformo, dibutilftalato y estireno entre otros.

Del **pintado** se pueden desprender polvos, aerosoles, vapores de los solventes, el riesgo aumenta si se realiza atomizando la pintura al aplicarla, algunos de los solventes utilizados en pinturas pueden incluir el benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Los pigmentos de las pinturas están hechos a base de metales como el Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo) y Fe, también los hay de origen orgánico como el negro de humo, entre otros (CNMA, 1998).

Durante el **pulido** se generan residuos sólidos derivados de los materiales retirados de la llanta. En la **inspección** se pueden rechazar las llantas que no cumplan con las especificaciones adecuadas.

FABRICACIÓN DE CÁMARAS Y CORBATAS

Las cámaras son globos de forma toroidal impermeables al aire, se usan en algunos vehículos de gran tamaño (como tractores), máquinas y/o bicicletas en donde ésta, se inserta en la cubierta (en muchos sitios se le llama “llanta” o “neumático”).

Las corbatas son los complementos de las cámaras, son aquellas piezas que se colocan en el rin y sobre las cuales se montan las cámaras, son también toroidales y de materiales diferentes, generalmente más rígidos.

Para fabricar cámaras (llamadas también “bladders” o “vejigas” en algunos lugares) simplemente se hace el mezclado de materiales para luego hacer la laminación (por extrusión generalmente) para luego hacer el vulcanizado.

Para fabricar corbatas, se realiza un proceso similar, solo que en lugar de hacer una laminación se hace una operación conocida como tubulado (pudiéndose hacer por extrusión de los materiales), para después hacer el vulcanizado.

En algunos casos, la cámara y la corbata se unen antes de una segunda etapa de vulcanizado, para formar un solo producto.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE CÁMARAS Y CORBATAS

Las etapas de proceso para formar las cámaras y corbatas (juntas o separadas) son similares a las descritas para fabricar llantas, igual que su impacto ambiental, por lo que no es necesario repetirlas.

8I. PRODUCCIÓN DE MOTORES A GASOLINA O DIESEL DE USO INDUSTRIAL

Los motores son la parte del vehículo que genera energía de movimiento a partir de la energía química contenida en los combustibles, para poder elaborarlos se requiere

de una serie de partes hechas con diversas aleaciones de aluminio y acero principalmente.

La fabricación en sí de las piezas metálicas aunque es parte importante de este subsector y muchas empresas hacen su propia fundición, se describe más adelante como "producción de otras autopartes", aquí solo se describe de manera general, como es qué, partiendo de las piezas ya fundidas (el monobloque, pernos, ejes etc.) se arma el motor.

FABRICACIÓN DE MOTORES AUTOMOTRICES DE GASOLINA Y DIESEL

La fabricación de motores tiene básicamente 3 secciones, el maquinado de aluminio, el de acero y el ensamblado general.

Del maquinado de aluminio y acero se reciben las piezas hechas con aleaciones de estos metales, se colocan en un transportador a mano con un elevador neumático, posteriormente cada pieza pasa por estaciones de trabajos a realizar sobre ella como el fresado, barrenado, rectificado, rimado entre otras, pudiendo ser en seco o con la ayuda de un fluido refrigerante (generalmente agua, en algunos casos, algún aceite) (SEMARNAT, 2007).

El ensamblado general del motor incluye 11 secciones que de manera breve son:

- Colocación del monobloque del motor en el "ballet",
- Ensamblado del conjunto perno, pistón y biela al monobloque,
- Ensamblado del "carrier" al monobloque,
- Ensamblado del "carter" al plato de cama con tornillos de sujeción,
- Volteo del monobloque,
- Instalación del árbol de levas y sellos,
- Colocación de la cubierta exterior de banda y tapa de punterías,
- Prueba de fugas,
- Ensamblado de tubos, de la entrada de agua y válvula,
- Prueba de fugas de la cavidad de agua y tubos calefactores,
- Vestido de motor turbo.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE MOTORES DE GASOLINA Y DIESEL

En el armado de motores se realizan operaciones de maquinado, de las cuales se pueden producir partículas suspendidas (virutas de metales) y si se usa algún fluido (como agua o aceites), gran parte de estas pasará a éste, además, las máquinas que hacen estos trabajos pueden generar (al menos algunas de ellas), aceites lubricantes gastados.

De las operaciones de ensamblaje de las partes hechas, generalmente se generan desechos de grasas, estopas y otros propios de un taller. Si se usan solventes puede haber COVs (SEMARNAT, 2007), si se realizan operaciones de soldadura, habrá

emisiones según se describió previamente.

8J. FABRICACIÓN DE MAQUINARIA PARA TRANSPORTAR Y LEVANTAR; SI INCLUYE PROCESOS TÉRMICOS O DE FUNDICIÓN

La fabricación de estas máquinas va de acuerdo a los requerimientos específicos de cada caso, para hacerla, se confeccionan las partes individuales partiendo de placas, tubos y vigas de diversas aleaciones, a continuación se presenta un esquema representativo de la forma de hacer y preparar estas máquinas.

FABRICACIÓN DE MAQUINARIA PESADA

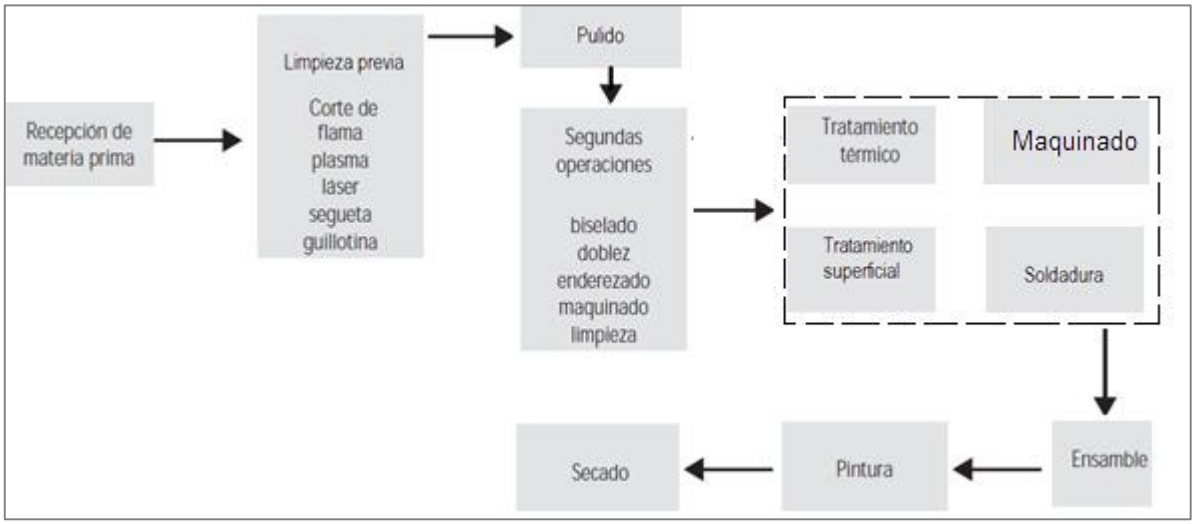


Figura 10. Esquema de la fabricación de maquinaria para transportar y levantar, hecho a partir de muchas fuentes, tomando como base el arte de (SEMARNAT, 2007)

Nota: Las operaciones de tratamiento térmico, maquinado, tratamiento superficial y soldadura pueden tener secuencias diferentes en cada caso (piezas diferentes, empresas diferentes, tecnologías diferentes), el diagrama mostrado se hizo así con fines explicativos únicamente.

Recepción de materia prima. Las materias primas que generalmente se usan son la placa de algún tipo de aleación de acero (o alguna otra si es necesario), esta puede ser producida en una fundición que lamine el material fundido, se revisa que el material cumpla con las especificaciones adecuadas (certificados, si es necesario, pruebas de composición) (SEMARNAT, 2007).

Limpieza. Antes de iniciar cualquier operación, las placas necesitan estar libres de impurezas como grasas y polvos, para conseguir esto la placa se lleva por rodillos a una cámara en donde es golpeada por una granalla (SEMARNAT, 2007).

Corte. Cuando la placa esta lista, se lleva a un área en donde, según sus

características, se le aplica una técnica para cortarla y formar la parte específica de la máquina en construcción.

Una descripción más amplia de cada una de las técnicas anteriores está en la sección de "Corte de metales" ubicado en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz".

Pulido. En caso de ser necesario (según el tipo de corte), se aplica el pulido a dichas piezas para eliminar residuos y posibles imperfecciones.

Segundas operaciones. Una vez las piezas han sido cortadas, se pasan a una segunda etapa para aplicar sobre ellas otras operaciones con el objeto de ajustarlas para su función en la estructura de la máquina que van a integrar, estas pueden ser (Bagur, 2002) y (SEMARNAT, 2007):

- *Doblado*. Consiste en cambiar el ángulo de una superficie, se puede hacer mediante máquinas hechas especialmente para esta función, dependiendo de la maquina a construir, el doblado se puede hacer en el momento de montarla pieza.

- *Maquinado*. Se define como el proceso para remover material de una pieza básica para hacerla útil a un fin especifico, algunas de las técnicas de maquinado son el fresado, biselado, torneado, barrenado, rimado, rectificado, trozado entre otros, pudiendo ser en seco o con la ayuda de un fluido refrigerante (generalmente agua, en algunos casos, algún aceite) (SEMARNAT, 2007).

Tratamiento térmico. Ya que las piezas están listas, se pueden someter a un tratamiento térmico si es necesario, éste ayuda mucho a mejorar las propiedades mecánicas de la pieza, usualmente se utiliza el templado.

Los detalles y secuencia de etapas del tratamiento térmico, se pueden ver en la sección de "Tratamientos químicos superficiales" ubicada en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz".

Tratamiento superficial. Para este caso, uno de los recubrimientos superficiales utilizados frecuentemente es el fosfatizado, ya que prolonga por mucho la vida útil de las piezas ya que le dan a la superficie propiedades no-metálicas por tanto, no conductivas).

Los detalles y la secuencia de etapas del fosfatizado, se pueden ver en la sección de "Tratamientos químicos y electroquímicos superficiales (galvanoplastia)" ubicada en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz" y principalmente en la guía de la industria química.

Soldadura. Cuando las piezas están listas, se pasan al área de soldadura, que puede ser un taller en donde se ensamblen partes de la maquinaria, que posteriormente se

monten en ella o puede ser directamente en el área de armado y ensamblado de la máquina.

Para más detalle, se puede ver la sección de “soldadura” en ““Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Ensamble. Una vez que todas las piezas están listas o las secciones de la máquina han sido soldadas y traídas al tren principal de armado y ensamblaje, se integran a la máquina, es común que en esta se incluya la soldadura de piezas (a la estructura) también.

Pintado. Cuando es necesario, a las piezas se les aplica una capa de pintura, que se constituye de capas de diversos materiales para brindar una mayor protección y decoración a la pieza.

La pintura generalmente se aplica después del tratamiento superficial, ya sea a la pieza individual o a la maquina ya armada.

Secado. Una vez que la pieza o la maquinaria esta armada y pintada, se pasa a un proceso de secado, que puede ser al aire libre o con aire caliente.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE MAQUINARIA PESADA

Los contaminantes producidos durante el **corte** de metales se pueden ver en la sección de “Impacto ambiental del corte de metales” ubicado en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

El impacto ambiental del **fosfatizado**, se pueden ver en la guía de la industria química. En el **pulido** de las piezas se pueden generar polvos y partículas suspendidas.

En las **segundas operaciones y maquinado** se puede generar virutas, rebabas y polvos, y residuos líquidos constituidos por algún aceite (si es el caso), por ello después de realizar estas operaciones generalmente se aplica una limpieza que puede ser con aire, arena o si es necesario con algún polvo abrasivo. Las maquinas que hacen este trabajo pueden generar una cantidad notable de aceites lubricantes gastados (al menos algunas de ellas) (Bagur, 2002).

El impacto de la secuencia de etapas correspondientes al **tratamiento térmico**, se pueden ver en la sección de “Impacto ambiental de los tratamientos térmicos” ubicado en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz.

Los contaminantes derivados de la **soldadura**, se pueden ver la sección de “Impacto ambiental de la soldadura” en ““Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Del **pintado** se pueden desprender polvos, aerosoles, vapores de los solventes, el riesgo aumenta si se realiza atomizando la pintura al aplicarla, algunos de los solventes utilizados en pinturas pueden incluir el benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Los pigmentos de las pinturas están hechos a base de metales como el Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo) y Fe, también los hay de origen orgánico como el negro de humo, entre otros (CNMA, 1998).

En el caso de utilizar aire caliente para el **secado** se pueden generar gases de combustión, cuya composición exacta depende del combustible utilizado.

9G. FABRICACIÓN DE AUTOMÓVILES Y CAMIONES, INCLUYE TRACTO CAMIONES Y SIMILARES

Los vehículos automotores son parte importante de la civilización actual, tanto automóviles, camiones, tracto camiones y otros similares realizan importantes funciones de transporte hoy en día, su fabricación es la culminación de una larga cadena industrial de producción y fabricación de materiales y autopartes, a continuación se describe, de forma general, como es que se fabrican estos vehículos.

FABRICACIÓN DE AUTOMÓVILES

La fabricación de un automóvil es un proceso realizado en un tren de montaje en donde muchas piezas, provenientes de muchos procesos de manufactura distintos, se unen, a continuación se dará una explicación breve de cómo es que un carro se arma e integra.

Recepción de materias primas. Se reciben bobinas de chapa galvanizada (industria del hierro y acero con un tratamiento superficial de galvanizado) según las especificaciones requeridas para el producto a elaborar, se mantienen en un almacén hasta que son requeridas por el proceso productivo.

Troquelado de lámina. Las bobinas se desenrollan y se colocan en una máquina cortadora (tipo guillotina) la cual corta la lámina en placas que se pasan a la siguiente sección, algunas empresas utilizan aceite de corte para facilitar la operación (PSA, 2006).

Prensado. Las placas, previamente cortadas se envían a una presa hidráulica, ésta tiene en su base la forma que ha de adoptar la placa, una vez asegura la pieza, baja la parte superior de la prensa y un pistón o émbolo presiona la placa hasta el fondo de la oquedad para darle la forma de esta, después de la primera prensa (que da la forma principal) el material se envía a otras para ajustes particulares que siguen el mismo principio (PSA, 2006).

Conformación del armazón. Las piezas preformadas en la etapa anterior se colocan en posición por robots para que otros los unan por soldadura de punto de fusión, aplicando una corriente eléctrica entre dos polos, la resistencia al paso de ésta eleva la temperatura de los materiales de las dos partes hasta fundirlos y así unirlos (PSA, 2006).

Colocación de los lados. Una vez el armazón esta hecho, robots en la línea de armado añaden las estructuras que forman los lados, obreros manualmente añaden y ajustan otras partes en esta sección (PSA, 2006).

Formación de la caja. La caja armada, es sujetada por una estructura de soporte alrededor de ella, asegurando la posición de cada pieza mientras robots soldadores trabajan en los puntos de unión de todas las piezas, al terminar, queda una estructura sólida que se puede mantener en pie por sí misma, la estructura de soporte es retirada (PSA, 2006).

Terminación de la caja. Después de la etapa anterior, sobre la caja armada se colocan y sueldan otras partes de ella (como el techo) (PSA, 2006).

Las cuatro etapas anteriores incluyen técnicas de soldadura de metales, dependiendo del tipo de técnica y los materiales utilizados, serán los contaminantes producidos específicos. Para más detalle, se puede ver la sección de “soldadura” en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Agrupación de cajas. Aquí las cajas recién terminadas son agrupadas según el tipo y color que se tendrá el vehículo (PSA, 2006).

Tratamiento superficial. Las cajas se llevan a un tren para recibir un tratamiento de fosfatizado, mismo que ayuda a proteger contra la erosión y ayuda a fijar otras capas de protección (pintura).

Los detalles y la secuencia de etapas del fosfatizado, se pueden ver en la sección de “Tratamientos químicos superficiales” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Colocación de protecciones. Una vez que la caja fosfatizada se ha secado, los obreros colocan protecciones en las juntas de la chapa, posteriormente a ciertas secciones de la caja se le añaden otros materiales para proteger el interior del ruido (PSA, 2006).

Recubrimiento protector. Unos robots aplican un recubrimiento especial (llamado antigravilla) que forma una capa elástica, esta protege particularmente bien a las partes que están expuestas a las partículas de polvo, piedras y agua del camino (mayor probabilidad de corrosión), para curarla, la caja completa entra a una sección de horneado de aproximadamente 15 minutos a 170ºC (PSA, 2006).

No se especifican los materiales de los que están elaborados estos recubrimientos

pero se pueden suponer el uso de diversos solventes, pigmentos (metales pesados), colorantes (compuestos orgánicos) y vehículos sólidos (polímeros y resinas).

Pintado. Una vez sale de la etapa anterior, se aplican capas (generalmente 3) de pintura por depositado electrostático, esto ayuda a utilizar menos pintura y a desaparecer el efecto visual de la capa de antigravilla, para secar la pintura la carrocería entra a otro horno por aproximadamente 20 minutos a 140ºC (PSA, 2006).

Laqueado. Se aplica una capa de laca transparente a la carrocería, los acabados están a cargo de obreros en la zona, una vez lista, entra a otro horno para curar la laca por 20 minutos aproximadamente a 140ºC (PSA, 2006).

Pulido. Una vez lista la carrocería, con el color y la laca bien firmes, se pule y se limpia cualquier residuo de las operaciones anteriores, después de que unas máquinas realizan el trabajo se realiza un control de vista o aspecto de la pieza.

Identificación y etiquetado de carrocerías. Una vez aprobadas, las cajas se identifican con un control de operación y se etiquetan para relacionarlas con las partes que se montarán en ellas (tablero de control, motor etc.) (PSA, 2006).

Desmonte de puertas. Para facilitar las operaciones siguientes, las puertas son desmontadas por robots, aquí es donde empieza la línea de montaje (PSA, 2006).

Línea de montaje. En ella se adicionan y montan los otros elementos importantes del carro como (PSA, 2006):

- *Montaje del tablero.* Éste, armado previamente o en una línea paralela a la explicada, se une a la carrocería, la operación la hace un robot y puede ser asistida por obreros.

- *Montaje del parabrisas y luneta trasera*. Estas piezas las coloca un robot y otro (u obreros) las fijan con goma.

- *Montaje de elementos mecánicos.* Previamente manofacturados y ensamblados (motor de combustión interna completo, trenes de rodadura, etc.) se preparan en una línea paralela o de ser el caso, simplemente se montan en ésta para ser integrados al carro por robots; algunas empresas arman el motor a partir del monobloque hecho en fundición y sus otras partes en un tren de ensamblado paralelo a éste, para más detalle se puede consultar las secciones 1.2.2 y 1.2.4.

- *Montaje de ruedas*. Se montan las llantas, previamente manufacturadas y balanceadas (para ver más detalle puede ver la sección 1.2.1 en la página 5 de este trabajo).

- *Montaje de otros elementos*. De igual forma, los robots y obreros terminan de montar los asientos, el volante, la defensa y otros elementos que el modelo necesite.
- *Montaje de puertas.* Finalmente, las puertas que fueron removidas al inicio de esta línea, se reintegran, ya con todas las partes en su lugar, el vehículo va a la sección de prueba y control.

Prueba y control. El vehículo completo se somete a una serie de pruebas de todos sus sistemas (luces, indicadores internos, sistemas de seguridad, etc.), posteriormente se prueban en bancos de rodamiento los sistemas mecánicos, si un defecto es encontrado, técnicos especializados lo atienden y corrigen (PSA, 2006).

Embarque. A los vehículos probados, se les embarca en vagones de ferrocarril o madrinas para distribuirlos, generalmente se les adiciona una determinada cantidad de gasolina para que el cliente pueda llegar a abastecerse al comprar el vehículo (PSA, 2006).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE AUTOMÓVILES

Del **troquelado de la lámina** se producen residuos sólidos constituidos por virutas rebabas y polvos, también se generan residuos líquidos de los restos del aceite de corte utilizado aunque se procura reutilizar, reciclar y/o limpiar el aceite lo más posible. Además algunas máquinas generan residuos líquidos conformados por los aceites de lubricación gastados necesarios para su funcionamiento.

Del **prensado** en ocasiones pueden salir recortes de la chapa galvanizada como desperdicios. Además de los aceites lubricantes gastados de la prensa.

Durante la **soldadura** del armazón se generan contaminantes propios de esta actividad (previamente descrita), éstos se pueden ver la sección de “Impacto ambiental de la soldadura” en ““Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Durante las operaciones de soldadura realizadas en la **colocación de los lados, formación y terminación de la caja** se generan contaminantes propios de la soldadura también.

Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes al **fosfatizado**, se pueden ver en la sección de “Impacto ambiental del fosfatizado” ubicado en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz.

Durante la aplicación del **recubrimiento protector** puede haber COVs de diversos solventes, conteniendo además neblinas con pigmentos (metales pesados), colorantes (compuestos orgánicos) y vehículos sólidos (polímeros y resinas). De la operación de secado se generan gases de combustión que dependen del combustible utilizado.

Del **pintado y laqueado** se pueden desprender polvos, aerosoles, vapores de los solventes, el riesgo aumenta si se realiza atomizando la pintura al aplicarla, algunos de los solventes utilizados en pinturas pueden incluir el benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Los pigmentos de las pinturas están hechos a base de metales como el Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo) y Fe, también los hay de origen orgánico como el negro de humo, entre otros (CNMA, 1998).

Del **pulido** pueden generarse partículas suspendidas en el aire. Del **montaje** se pueden generar restos de grasa y aceite, así como estopas y trapos contaminados con ellas.

9I. FABRICACIÓN DE MOTORES AUTOMOTRICES A GASOLINA Y DIESEL

Para fines explicativos (al menos para esta guía), la forma de fabricar un motor a gasolina o diesel para uso industrial es similar a la de los motores destinados a vehículos automotores, por lo que la explicación anterior (para el subsector 8I antes explicado) es suficiente para ambos.

9J. PRODUCCIÓN DE PARTES PARA EL SISTEMA DE TRANSMISIÓN AUTOMOTRIZ; SI INCLUYE PROCESOS TÉRMICOS O DE FUNDICIÓN

La transmisión de un vehículo automotriz es una cadena cinemática, que se define como un sistema de elementos mecánicos que se conectan de manera conveniente para conducir la fuerza y movimiento del elemento motriz (motor) a las ruedas.

Los elementos mecánicos utilizados en estas cadenas cinemáticas son las ruedas de fricción, correas, cadenas, coronas, anillos y engranes ya que la cantidad de movimiento se genera es circular antes de pasar a las ruedas (SEMARNAT, 2007).

Todos los elementos anteriores se montan sobre ejes o árboles de transmisión, los primeros sirven de soporte y son piezas cilíndricas de longitud relativamente corta, pueden ser fijos o girar, transmitiendo movimiento pero no fuerza (SEMARNAT, 2007). Los árboles de transmisión son piezas cilíndricas más largas que operan con fuerzas de torsión y flexión, siempre girando y transmiten fuerza y movimiento.

Para fabricar muchas de las piezas anteriores, se utilizan aleaciones de hierro y acero, según las especificaciones de cada pieza, una de las formas de obtener éstas es mediante procesos de **fundición de hierro y acero** como el descrito en la sección del “Proceso de fundición y moldeo de hierro y acero” ubicado en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”. A continuación se describirá, de manera general, como es que se elaboran estas piezas de forma general.

FABRICACIÓN DE EJES Y SEMIEJES DEL SISTEMA DE TRANSMISIÓN

El esquema siguiente muestra los trabajos que hay que realizar, en general para fabricar estas piezas.

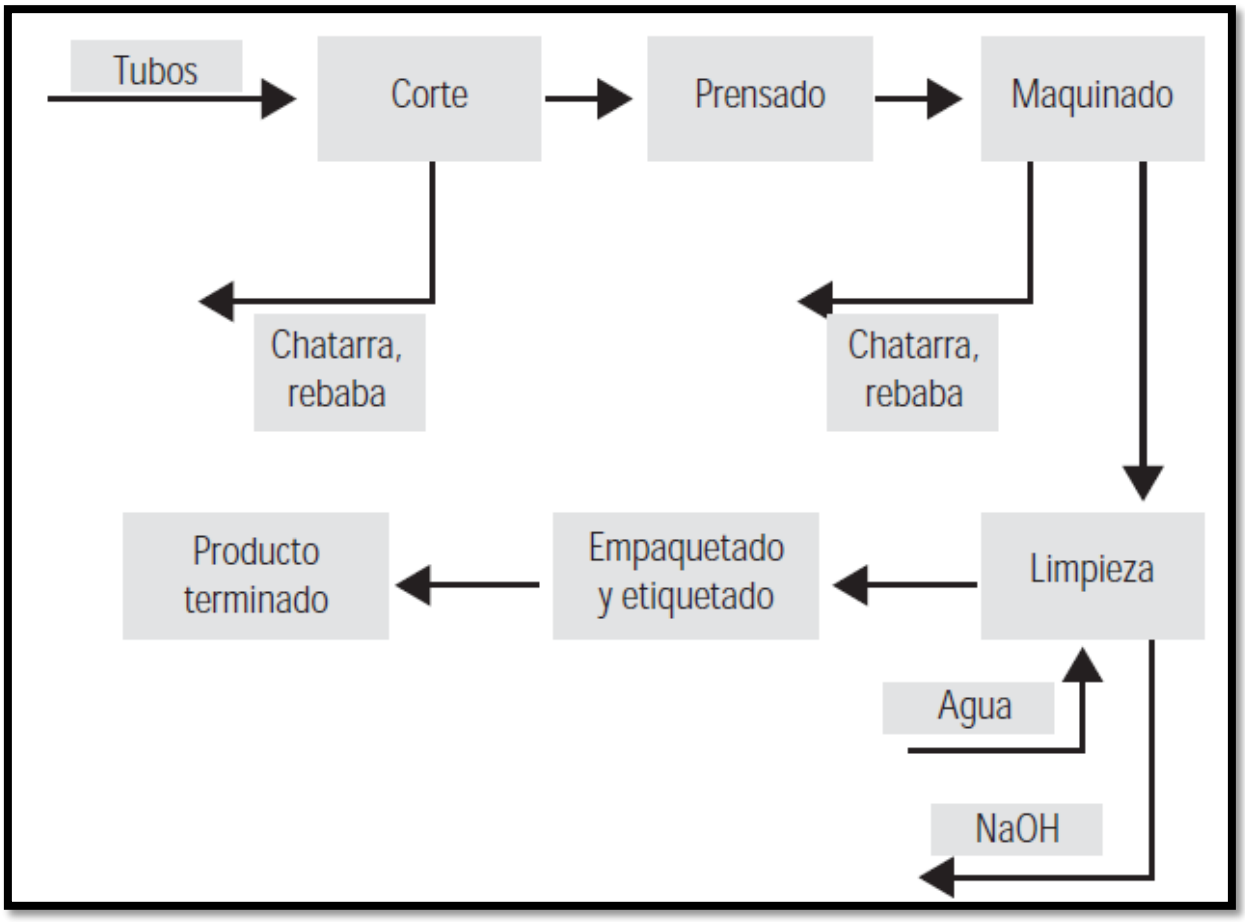


Figura 11. Esquema del proceso de fabricación de piezas del sistema de transmisión de vehículos, modificado de (SEMARNAT, 2007).

Materia prima. Una vez que el acero ha sido producido, generalmente en tubos y en ocasiones placas, se embarca en la planta de fundición y se recibe en la planta que fabrica estas piezas, ahí, se verifica que cada pedido corresponda a las aleaciones en especificaciones para la pieza a fabricar (SEMARNAT, 2007).

Corte. Los tubos se llevan a un área en donde, según sus características, se le aplica una técnica para cortarla y formar la pieza específica, una descripción más amplia de cada una de las técnicas anteriores está en la sección de “Corte de metales” ubicado en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Prensado. Los tubos, previamente cortados se envían a una presa hidráulica, que puede trabajar con esfuerzos mecánicos de 50 a 350 toneladas (SEMARNAT, 2007), ésta tiene en su base la forma que ha de adoptar el elemento a deformar, una vez asegura la pieza, baja la parte superior de la prensa y un pistón o émbolo presiona la placa hasta el fondo de la oquedad para darle la forma de ésta, después de la

primera prensa (que da la forma principal) el material se envía a otras para ajustes particulares que siguen el mismo principio (PSA, 2006).

Maquinado. Se define como el proceso para remover material de una pieza básica para hacerla útil a un fin específico, algunas de las técnicas de maquinado son el fresado, biselado, torneado, barrenado, rimado, rectificado, trozado entre otros, pudiendo ser en seco o con la ayuda de un fluido refrigerante (generalmente agua, en algunos casos, algún aceite) (SEMARNAT, 2007).

Lavado. Para terminar las piezas, se aplica una solución de hidróxido de sodio, con el fin de lavar la pieza y eliminar de su superficie cualquier rastro de grasas y partículas (SEMARNAT, 2007).

Empaquetado y etiquetado. Las piezas terminadas se empacan y etiquetan según las especificaciones de cada una, para ser enviadas a la planta de ensamblado de automóviles o vencerse a una empresa armadora, a talleres mecánicos, refaccionaras etc. (SEMARNAT, 2007).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE EJES Y SEMIEJES DEL SISTEMA DE TRANSMISIÓN

Los contaminantes producidos durante el **corte** de metales se pueden ver en la sección de “Impacto ambiental del corte de metales” ubicado en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Durante las diversas operaciones de **maquinado**, se puede generar virutas, rebabas y polvos, y residuos líquidos constituidos por el aceite usado (de ser el caso), por ello después de realizar estas operaciones generalmente se aplica una limpieza que puede ser con aire, arena o si es necesario con algún polvo abrasivo. Las maquinas (al menos algunas de ellas) que hacen estos trabajos pueden generar aceites lubricantes gastados (Bagur, 2002).

Del **lavado** pueden generarse residuos líquidos con partículas suspendidas y restos de grasas y aceites, si se usan polvos a chorro abra partículas en el aire y los polvos o arenas usadas con residuos de contaminantes (virutas, grasas, aceites), usualmente las arenas se limpian y se reutilizan (Bagur, 2002).

Durante el **empaquetado y etiquetado** se pueden producir desechos de empaque (cajas, etiquetas y plásticos utilizados) y de embalaje (piezas de espuma de poliuretano, protectores etc.).

FABRICACIÓN DE CORONAS Y PIÑONES

Son elementos circulares y dentados que se integran al vehículo, que según el tipo de dientes pueden ser hipoide, oblicuo, doble oblicuo o helicoidal, en el caso de estar integrados en un mecanismo reductor de velocidad, (caja de velocidades), son conducidos, es decir, tienen un semieje unido, en el caso contrario, (mecanismo multiplicador) como en una bicicleta, son simplemente ruedas unidas por una banda

o cadena, la corona es generalmente la rueda más grande y el piñón la o las otras, en una bicicleta la corona es la rueda motriz también.

Materia prima. Consta de tubos y placas de metal, previamente cortados, prensados, cortados y lavados, listos para ser sometidos a un proceso de fabricación específico para coronas y piñones.

Confeccionado de dientes. Dado que son un una característica esencial de estas partes, se hace en equipos de maquinado especializados. Algunos trabajos se hacen en fresadoras universales con mecanismo divisor, los engranajes o dientes cilíndricos normales, helicoidales y rectos se maquinan en talladoras tipo Liebherr, Hurth, Pfauter entre muchas otras. Los dientes interiores se hacen en mortajadoras como las del tipo Sykes; para los hipoides cónicos, se utilizan máquinas talladoras Gleason, etc. (Hidalgo, 2007).

Para el caso de los dientes que requieran ser hendidos (chaflanados) y redondeados de las puntas, se utilizan máquinas del tipo Hurth, estos finos trabajos permiten que el engranaje en las cajas de velocidades sea suave y adecuado, sobre todo en sistemas con desplazamiento de engranaje como el de las cajas de velocidades actuales (Hidalgo, 2007).

Los diversos equipos utilizados actualmente, para este trabajo, son de precisión y totalmente automáticos, construidos con materiales de alta resistencia qué, aunque representan una inversión costosa en principio, la vida útil de éstos (de las fresas, barrenos, tornos etc.) abarata en buena medida el costo del producto final, sobre todo si se cuenta con buen mantenimiento y se operan adecuadamente (Hidalgo, 2007).

Otras operaciones de maquinado se realizan después de los tratamientos térmicos y/o superficiales, ya que después de éstos la pieza es más apta para recibirlos.

Tratamientos térmicos. Para estas piezas, hoy en día, se utilizan varias técnicas para darles las propiedades deseadas, las más utilizadas en este tipo de piezas son el revenido austenítico, templado y revenido (Ashby, y otros, 1992).

Los detalles y secuencia de etapas del **tratamiento térmicos**, se pueden ver en la sección de “Tratamientos térmicos” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Descascarillado consiste en eliminar la capa “gruesa” de óxidos formados en la superficie, generalmente se suele desprender mecánicamente (EuroInox, 2004).

Decapado. En algunos procesos, es necesaria una segunda etapa de limpieza que retire la capa “fina” de óxidos en la superficie de la pieza descacarillada, ésta consta de rociar o sumergir, según lo requiera el caso, la pieza en una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico (EuroInox, 2004). Esta etapa podría aplicarse o no, según el caso.

Granallado. Con el mismo fin de limpiar la pieza para realizar en ella operaciones posteriores, en algunos procesos se recurre al granallado, que consiste en proyectar partículas abrasivas (granalla) sobre la superficie a limpiar para desprender los contaminantes o impurezas por impacto, se suelen utilizar velocidades entre 65 y 110m/s (Trujano Mendoza, 2002). Esta etapa podría aplicarse o no, según el caso.

Tratamiento térmico de extremos. Dadas las condiciones y fuerzas a las que estarán sometidos los extremos de estas partes, muchas empresas dan un tratamiento térmico adicional a ellas (no a toda la pieza), para mejorar afinar las propiedades de éstos y para preparar a la pieza para trabajos mecánicos posteriores, el comúnmente aplicado es el revenido pero en ciertos casos, pueden aplicarse algunos otros según el caso, como el endurecimiento superficial por inducción (Avener, 1989).

Los detalles y secuencia de etapas del tratamiento termoquímico, se pueden ver en la sección de “Tratamientos térmicos” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Rectificado. Es otra operación mecánica o de maquinado que le quita las impurezas finas o pequeñas a la pieza, por lo general se utilizan máquinas que trabajan por abrasión, éstas constan de un bastidor que incluye una rueda de abrasivos o “muela” giratoria que gira hasta 30,000 RPM según el del diámetro de la muela, hay rectificadoras tangenciales, sin centro y universales (Millan Gomez, 2006).

Lapeado. Es muy común en la fabricación de este tipo de piezas que después del rectificado, se siga con esta operación de maquinado, básicamente consiste en frotar dos superficies entre sí con un abrasivo de grano muy fino entre ellas, se hace para reducir, aún mas, la rugosidad de la pieza, característica que le permitirá comportarse de mejor manera durante su función en un sistema de transmisión, al disminuir la fuerza de fricción y degaste con otras piezas(Millan Gomez, 2006).

Lavado. Necesario para retirar los restos del abrasivo de la superficie, por lo general es simple, usando agua o agua a presión (Millan Gomez, 2006).

Inspección y marcado. Antes de seguir con el resto del proceso, se revisa si las superficies son las adecuadas, de no serlo, la pieza se desecha y en muchas empresas, se recicla, a las que son aprobadas, se les marca el número de serie y otros detalles de ser el caso, que las identificará.

1er Tratamiento superficial. Las piezas aprobadas y marcadas, pasan al tren de fosfatizado que acabará de darle el acabado y de afinar las propiedades que se buscan.

2do Tratamiento superficial. En este caso, de hacerse, por lo general es la electrodeposición de níquel o niquelado (generalmente de tipo químico aunque puede ser electroquímico en algunos casos).

Nota: Para más detalle sobre el fosfatizado y niquelado, ver la sección “Tratamientos químicos y electroquímicos de superficie (galvanoplastia)” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz” y principalmente la guía de la industria química.

Tratamiento antioxidante. A algunas piezas, se les aplica sobre la pieza una capa de material que ayuda a evitar la oxidación de la pieza, éste varía en cada caso.

Empaque. Las piezas son empacadas apropiadamente para ser vendidas, o de ser el caso, en una industria integrada, pueden pasar directamente a la nave de armado de transmisión y/o vehículo.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE CORONAS Y PIÑONES

Durante el **Confeccionado de dientes** pueden generarse residuos sólidos como rebabas y virutas, también puede haber partículas suspendidas derivadas de los restos del metal y de los abrasivos utilizados. Las maquinas que hacen estos trabajos pueden generar (al menos algunas de ellas), aceites lubricantes gastados.

Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes al **tratamiento térmico**, se pueden ver en la sección de “Impacto ambiental de los tratamientos térmicos” ubicado en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz.

Durante el **descascarillado** se generan residuos sólidos, en algunas empresas los reciclan (EuroInox, 2004).

Durante el **decapado** se generan residuos líquidos con metales pesados y partículas suspendidas, también puede haber residuos gaseosos compuestos de vapores y neblinas de los ácidos usados (según la técnica para aplicarlos) (Interempresas, 2003).

Durante el **granallado** puede haber partículas suspendidas en el aire (Trujano Mendoza, 2002).

Durante el **tratamiento térmico de los extremos (revenido)** se producen contaminantes parecidos a los que se generan durante los tratamientos térmicos al resto de la pieza, si se utilizan técnicas de endurecimiento de superficie por inducción también se genera ozono (Avener, 1989).

Durante el **rectificado y lapeado** se pueden generar partículas suspendidas en el aire (Millan Gomez, 2006), en el **lavado** correspondiente pueden generarse residuos líquidos que contengan partículas suspendidas.

Durante la **inspección** se rechazar piezas inadecuadas aunque se procura reciclarlas, en el **marcado** por lo general no hay residuos de ningún tipo.

Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes al **1er tratamiento superficial**, o fosfatizado, se pueden ver en la guía de la industria química.

Los detalles del impacto ambiental del **2do tratamiento superficial** o niquelado, se pueden ver con detalle en la guía de la industria química.

Del **tratamiento antioxidante** se pueden generar COVs de los solventes utilizados, ya sea para pinturas de algún tipo o contenidos en las residas utilizadas.

FABRICACIÓN DE BALEROS

Los baleros son elementos mecánicos que disminuye la fricción entre un eje y las piezas conectadas a él, les sirve de apoyo y facilita el desplazamiento, es un tipo particular de cojinete, los hay de muchos tipos, como el de bolas, de agujas o de rodillos.

1er Maquinado. Las materias primas del balero se tornean para adquirir la forma básica, es decir darle la forma a los anillos exterior e interior.

Tratamientos térmicos. Para estas piezas, hoy en día, se utilizan varias técnicas para darles las propiedades deseadas, las más utilizadas en este tipo de piezas son el templado y revenido (Ashby, y otros, 1992).

Los detalles y secuencia de etapas de los tratamientos térmicos, se pueden ver en la sección de “Tratamientos térmicos” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

2ndo maquinado. Solo al anillo interior, se barrena para formar adecuadamente los orificios que debe de llevar, el barrenado consiste en agrandar las dimensiones de un hoyo manteniendo sus dimensiones (Millan Gomez, 2006).

3er maquinado. A ambos anillos, una vez enfriados y listos, son sometidos a pasadas de desbaste y anfinado, operaciones que comúnmente se llaman “careado” o “refrentado” con el fin de dejar planas las caras (Millan Gomez, 2006).

4to maquinado. Después, ambos anillos se rectifican, es decir, se eliminan las impurezas finas o pequeñas a la pieza, por lo general se utilizan máquinas que trabajan por abrasión, éstas constan de un bastidor que incluye una rueda de abrasivos o “muela” giratoria que gira hasta 30,000 RPM según el del diámetro de la muela, hay rectificadoras tangenciales, sin centro y universales (Millan Gomez, 2006).

5to maquinado. Para acabar con los trabajos mecánicos, las piezas se pulen, para acabar de alizar y lustrar las superficies (Millan Gomez, 2006).

Tratamiento superficial. Existen varios tipos, por lo general es que se emplea en estas piezas es el conocido como pavonado, que consiste en dejar una capa de

óxido férrico (Fe_2O_3) en la superficie de la pieza para protegerla de la corrosión, para este tipo de piezas suelen usarse soluciones alcalinas oxidantes de acuerdo al tipo de aleación usada para lo baleros. Esta etapa ya incluye el desengrase y el baño de lavado posterior.

Los detalles y la secuencia de etapas del pavonado, se pueden ver en la sección de "Tratamientos químicos superficiales" ubicada en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz".

Inspección. Las piezas pavonadas y limpias se inspeccionan para asegurar que el recubrimiento y otras características son las deseadas, de ser así, se hace la selección de piezas para armar el balero.

Ensamble y embalaje de baleros. Con los juegos de anillos adecuados, se arma el balero, para ello se utiliza grasa.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE BALEROS

De todas las operaciones de **maquinado** realizadas sobre las piezas, se puede generar virutas, rebabas y polvos, por ello después de realizar estas operaciones generalmente se aplica una limpieza que puede ser con aire, arena o si es necesario con algún polvo abrasivo, los aceites utilizados generalmente se reciclan aunque en algún momento también formarán parte de los residuos peligrosos, los residuos de polvos abrasivos (o restos de aceites con éstos) son generalmente tratados como residuos peligrosos (Bagur, 2002).

Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes a los **tratamientos térmicos**, se pueden ver en la sección de "Impacto ambiental de los tratamientos térmicos" ubicado en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz.

Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes al **pavonado**, se pueden ver en la sección de "Impacto ambiental del pavonado" ubicado en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz".

Del **ensamble de los baleros** pueden generarse residuos peligrosos compuestos de grasas y aceites utilizados, también puede haber otros residuos sólidos generados por los restos del material de embalajes.

FABRICACIÓN DE POLEAS MACIZAS Y TALADRADAS

La polea es una máquina simple que sirve para transmitir fuerza y/o cambiar el sentido y dirección de aplicación de ésta, básicamente es una rueda acanalada en su borde, conocido como "garganta", de estructura variable y con un eje en el centro, la combinación de éstas forma máquinas o sistemas mecánicos más complejos conocidos como polipastos que sirven para reducir la fuerza necesaria para hacer un trabajo (Begeman, 2003).

Las poleas se fijan a su eje mediante una cuña que es otra máquina simple que se fija en esta interface dentro de una ranura axial en la pieza, generalmente en el eje, a la cual se le denomina “cuñero”, en la polea hay otra ranura similar se le denomina “asiento de cuña” que en sí, es otro cuñero (Begeman, 2003).

Maquinado básico. Consiste en remover material de la placa básica para que tome la forma de rueda, para hacerlo se utilizan varias técnicas que varían según el caso y la empresa, algunas de las utilizadas so el fresado, biselado, torneado, barrenado, rimado, rectificado, trozado entre otros, pudiendo ser en seco o con la ayuda de un fluido refrigerante (generalmente agua, en algunos casos, algún aceite) (SEMARNAT, 2007).

Maquinado de cuñeros. Posteriormente, el eje de la futura polea, se somete a operaciones de maquinado para formar los cuñeros, las técnicas utilizadas, al igual que el maquinado básico, pueden variar según el caso y la empresa, algunas de las utilizadas so el fresado, biselado, torneado, barrenado, rimado, rectificado, trozado entre otros, pudiendo ser en seco o con la ayuda de un fluido refrigerante (generalmente agua, en algunos casos, algún aceite).

Barrenado. A la rueda se pasa a una máquina que hace el hoyo que será por donde pase el eje de la polea, para el caso de haber otros agujeros (poleas taladradas), también se hacen aquí (Begeman, 2003).

Machueleado (tread tapping). Una vez barrenada, el o los agujero iniciales, se “expanden” hasta el tamaño deseado utilizando una máquina de corte circular conocida como machueladora (Begeman, 2003).

Maquinado de los asientos de cuñas. Posteriormente, el eje de la futura polea, se somete a operaciones de maquinado para formar los cuñeros, las técnicas utilizadas, al igual que el maquinado básico, pueden variar según el caso y la empresa, algunas de las utilizadas so el fresado, biselado, torneado, barrenado, rimado, rectificado, trozado entre otros, pudiendo ser en seco o con la ayuda de un fluido refrigerante (generalmente agua, en algunos casos, algún aceite) (SEMARNAT, 2007).

Balanceo. Puesto que al hacer este tipo de ruedas es muy difícil que la masa que las forma esté uniformemente distribuido, es necesario medir de alguna forma esta distribución, por lo general aplicando una fuerza de rotación y midiendo el torque, para determinar en donde colocar (o retirar) pequeñas cargas que equilibran la distribución de peso, haciendo que la polea gire mejor (Begeman, 2003).

Lavado. Las poleas ya listas, se someten a una etapa de lavado para retirar todo tipo de virutas que pudieran haber quedado (Begeman, 2003).

Secado del lavado. Las poleas se introducen en un horno de secado para acelerar este proceso y proceder a la etapa de aplicación de pintura (Begeman, 2003).

Pintado. Las poleas se pintan para protegerlas y decorarlas, por lo general se hace en dos etapas, la general y la de retoques (Begeman, 2003).

Secado de pintura. Igual que en el caso anterior, las piezas se llevan a un horno para secar la pintura, (Begeman, 2003).

Empaque. Las poleas listas, se empacan para poderse vender, almacenar, utilizar, etc.

IMPACTO AMBIENTAL DE FABRICACIÓN DE POLEAS MACIZAS Y TALADRADAS

De todas las operaciones de **maquinado** realizadas sobre las poleas, como maquinado básico, de cuñeros, de asientos de cuñas, barrenado y machueleado se generan virutas, rebabas y polvos, de la **limpieza**, se generan residuos de aceites utilizados aunque generalmente se reciclan lo mas que se puede, los residuos de polvos abrasivos (o restos de aceites con éstos) son generalmente tratados como residuos peligrosos (Bagur, 2002).

Durante las operaciones de **secado** se producen grases de combustión cuya especiación depende en buena medida del combustible utilizado, en muchas empresas que hacen este tipo de piezas se prefiere el gas natural por ser más limpio.

De las operaciones de **pintado** se pueden desprender polvos, aerosoles, vapores de los solventes, el riesgo aumenta si se realiza atomizando la pintura al aplicarla, algunos de los solventes utilizados en pinturas pueden incluir el benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Los pigmentos de las pinturas están hechos a base de metales como el Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo) y Fe, también los hay de origen orgánico como el negro de humo, entre otros (CNMA, 1998).

9K. PRODUCCIÓN DE PARTES PARA EL SISTEMA DE SUSPENSIÓN Y DIRECCIÓN; SI INCLUYE PROCESOS TÉRMICOS O DE FUNDICIÓN

El sistema de suspensión se encarga de hacer los ajustes necesarios para mantener un buen contacto de las ruedas con el suelo, proporcionando seguridad y comodidad a los usuarios del vehículo automotor, mientras que el sistema de dirección permite que el vehículo pueda ser dirigido y cambiar el vector de avance según se requiera.

Para hacer partes del sistema de suspensión y dirección, se siguen en general los mismos principios de fabricación que las partes del sistema de transmisión, es decir, son partes metálicas que se funden según las especificaciones, posteriormente se prensan, maquinan, laminan, se les aplican tratamientos térmicos (carburizado, revenido, temple, inducción etc.) y de superficie (fosfatizado comúnmente), cortan sueldan, ensamblan, pintan o protegen (contra oxidación principalmente), inspeccionan, empacan y almacenan. A continuación se presentan esquemas

generales para producir estas partes.

FABRICACIÓN DE EJES

Estos elementos, para fines explicativos (al menos al nivel de esta guía), se fabrican con procesos similares a los que se utilizan para el sistema de transmisión, por lo que no es necesario repetirlos aquí (SEMARNAT, 2007).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE EJES

De igual forma, el impacto ambiental para fabricar estas piezas, el similar que el explicado en la fabricación de ejes y semiejes para el sistema de transmisión, por lo que no es necesario verlos aquí.

FABRICACIÓN DE RESORTES

Estos elementos, comúnmente hechos de alambre de alguna aleación de hierro o acero, son los encargados de absorber energía mecánica y almacenarla, la fabricación de estos elementos parte de alambres o varillas de metal que preparan para resistir grandes esfuerzos durante mucho tiempo.

Corte. De los tubos, hechos con alguna aleación, se obtienen secciones de acuerdo al tamaño necesario para el resorte a fabricar, por lo general se hace con una máquina especial que “guillotina” al tubo de metal.

Precalentamiento. Las secciones de tubo obtenidas, se calientan para facilitar el proceso siguiente, para hacerlo se puede utilizar un horno eléctrico o de gas,

Torsión. La ubicación de este paso en el proceso puede variar según el producto a fabricar, en general esta puede encontrarse en:

- Después del precalentamiento, cuando el metal todavía está caliente y es plástico.
- Después del revenido (ver adelante), antes de la etapa de enfriamiento a temperatura ambiente.
- Después del tratamiento químico superficial, en frio.
- En los 3 anteriores.

La forma en concreto de hacer la torsión varía según el caso, una de las formas de darle la torsión al alambre es mediante el rolado, que consiste en hacerlo pasar por unos rodillos grandes que aplican fuerza sobre él para conferirle la forma deseada, se aplica a resortes grandes, otra es simplemente el enrollado del alambre, ésta se utiliza en resortes más chicos.

Tratamientos térmicos. Para garantizar que el producto cumpla con las propiedades mecánicas necesarias para su función, se aplican en éste, diversos tratamientos

térmicos, los más comunes para estos productos es el conocido como revenido austenítico (algunos autores lo dividen en dos tratamientos, austenizado y revenido austenitico).

Los detalles y secuencia de etapas del tratamiento térmico, se pueden ver en la sección de “Tratamientos térmicos” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Tratamiento mecánico. Para el caso de resortes, el que más comúnmente se utiliza es el conocido como “Shot peening”, se realiza en frio y consiste en bombardear a las superficies (ambos lados) a tratar con pequeñas piezas (forma variable, la convencional es la esférica) que al impactar, dejan una deformación muy pequeña creada por el alargamiento de tensión, la capa de material debajo de la superficie, trata de restaurar la superficie a su forma original generando un esfuerzo de compresión, al bombardear toda la superficie, se crea una capa, debajo de ésta, que posee una compresión residual que hace que el material sea mucho más resistente a las fracturas por esfuerzos continuos de tensión y compresión, justo como los que un resorte tiene que soportar. Dependiendo de las características particulares del shot peening, las piezas se pueden calentar, por lo que, de ser necesario se dejan un tiempo relativamente corto para que se enfríen y pasen a la siguiente operación.

Diversos estudios de materiales indican que el shot peening mecánico aumenta la resistencia de las piezas tratadas al menos en 10 veces el número de ciclos (compresión extensión del resorte).

Nota: No confundir el “shot peening” con el granallado, el primero es un tratamiento mecánico que sirve para mejorar la resistencia del material, mientras que el granallado sirve para limpiar la superficie.

Tratamientos químicos superficiales. Para brindar una mejor resistencia al desgaste, se realizan diversos tratamientos químicos de la superficie de la pieza, el más utilizado es el fosfatizado.

Tratamientos electroquímicos superficiales. Para acabar la serie de tratamientos que estas piezas requieren, generalmente se sigue con un tratamiento de este tipo, los más comunes utilizados en estas piezas son el cromado y/o el niquelado electroquímicos (ambos o solo uno de ellos).

Nota: Para más detalle sobre el fosfatizado (químico), cromado y niquelado electroquímicos, ver la sección “Tratamientos químicos y electroquímicos de superficie (galvanoplastia)” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz” y principalmente la guía de la industria química.

Prueba de carga. Los resortes listos, son sometidos a pruebas de carga que sirven para asentarlos y al mismo tiempo para ver cómo se comportan ante esfuerzos similares a los que van a tener que soportar en su vida útil, aquellos que son rechazados se desechan y si es posible se reprocesan (van al enderezado, explicado

más adelante), sobre todo si la planta cuenta con instalaciones para fundir metales.

Aplicación de pintura. Los resortes seleccionados se les aplica una capa de pintura protectora para aumentar su resistencia al medio y así, prolongar su vida útil, generalmente antes de esto, se tienen que **limpiar** muy bien para garantizar que la pintura se aplique bien, por lo general, se tiene un horno de curado para **secar** la pintura.

Inspección. Finalmente se hace otra inspección para garantizar que las piezas que se **empaquen** estén bien pintadas y sean adecuadas para el cliente.

Enderezado. Para el caso de los resortes rechazados, se pueden reformar y así, aprovechar el material, lo primero que se hace es volver a enderezar la pieza en una máquina que lo hace por medio de fuerza.

Rectificado. Es otra operación mecánica que le quita las impurezas finas o pequeñas a la pieza, por lo general se utilizan máquinas que trabajan por abrasión, éstas constan de un bastidor que incluye una rueda de abrasivos o "muela" giratoria que gira hasta 30,000 RPM según el del diámetro de la muela, hay rectificadoras tangenciales, sin centro y universales.

Calentamiento de puntas. Las puntas del resorte, reciben un tratamiento térmico simple, para endurecer el metal en ellas y evitar que la punta sea un punto débil. Una vez listas, las piezas de metal se reincorporan a la etapa de precalentamiento y torsión.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE RESORTES}

Durante el **corte** de segmentos metálicos por guillotina, es común que se produzcan sobrantes de material que en muchos casos se pueden reutilizar para otras actividades o simplemente volverse a fundir.

Durante el **precalentamiento, secado y/o curado** se pueden generar gases de combustión que varían según el tipo de combustible utilizado. Durante la **torsión** se pueden generar aceites hidráulicos y estopas ya que las máquinas que la realizan, generalmente requieren este insumo y de mantenimiento constante.

Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes al **tratamiento térmico**, se pueden ver en la sección de "Impacto ambiental de los tratamientos térmicos" ubicado en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz.

El impacto ambiental de la secuencia de etapas correspondientes los **tratamientos químicos/electroquímicos** superficiales (fosfatizado, cromado y/o niquelado) se pueden ver en la guía de la industria química.

Del **pintado** se pueden desprender polvos, aerosoles, vapores de los solventes, el riesgo aumenta si se realiza atomizando la pintura al aplicarla, algunos de los solventes utilizados en pinturas pueden incluir el benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Los pigmentos de las pinturas están hechos a base de metales como el Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo) y Fe, también los hay de origen orgánico como el negro de humo, entre otros (CNMA, 1998).

De las máquinas de **rectificado**, se generan virutas, rebabas y polvos, además de los aceites de lubricación e hidráulicos de dichas máquinas (Bagur, 2002).

FABRICACIÓN DE MUELLES

Los muelles del vehículo son en esencia resortes también pero de mayor tamaño y están destinados a absorber directamente los golpes que recibe la rueda, básicamente están hechos de alambre de acero enrollado y el proceso es parecido, para fines explicativos, al de fabricación de resortes antes descritos.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE MUELLES

Son parecidos a los descritos en la fabricación de resortes, mismos que ya se describieron anteriormente.

9L. PRODUCCIÓN DE PARTES PARA EL SISTEMA FRENOS; SI INCLUYE PROCESOS TÉRMICOS O DE FUNDICIÓN

El sistema de frenos es el principal encargado de parar o reducir la velocidad del vehículo, haciéndolo apto para operar como tal, para integrar este sistema, existen una gran variedad de partes y de procesos para fabricarlas que de forma general y en su mayoría siguen los mismos principios de fabricación de las partes del sistema de suspensión, es decir, son partes metálicas que se funden según las especificaciones, posteriormente se prensan, maquinan, laminan, se les aplican tratamientos térmicos (carburizado, revenido, temple, inducción etc.) y de superficie (fosfatizado comúnmente), cortan sueldan, ensamblan, pintan o protegen (contra oxidación principalmente), inspeccionan, empacan y almacenan.

También existen partes hechas de goma o de hule cuya fabricación es más parecida a la de las llantas, es decir, se mezclan diversos materiales, se extrude, vulcaniza, se cortan rebabas, de ser necesario se pinta, se empaca y almacena.

A continuación se describirán, de forma general, la fabricación de partes del sistema de frenos para la industria automotriz.

FABRICACIÓN DE SEGUROS DE FRENOS

Corte. De los tubos, hechos con alguna aleación de hierro o acero, se obtienen secciones de acuerdo al tamaño necesario para el resorte a fabricar, por lo general se hace con una máquina especial que “guillotina” al tubo de metal.

Formación de la pieza. Por lo general se utilizan diversas técnicas de maquinado, como el troquelado con la que se realizan diferentes tipos de cortes más pequeños y precisos que sirven para darle la forma la pieza.

Tratamientos térmicos. Para garantizar que el producto cumpla con las propiedades mecánicas necesarias para su función, se aplican en éste, diversos tratamientos térmicos, el más común para estos productos es el templado.

Los detalles y secuencia de etapas de los tratamientos térmicos, se pueden ver en la sección de “Tratamientos térmicos” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Tratamientos termoquímicos. Una vez templada la pieza, se le da uno de estos tratamientos, algunos de los utilizados son el templado en sales, como la sulfinización, para conferirle mejores propiedades al material (SULFINUZ, 2011).

Los detalles y secuencia de etapas de los tratamientos termoquímicos, se pueden ver en la sección de “Tratamientos termoquímicos” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Tratamientos químicos superficiales. La pieza, una vez formada, se lleva a recibir tratamientos de este tipo, el más utilizado para este tipo de piezas, es el pavonado.

Los detalles y la secuencia de etapas del pavonado, se pueden ver en la sección de “Tratamientos químicos y electroquímicos superficiales (galvanoplastia)” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Inspección. Las piezas, una vez secas y listas, son revisadas y comparadas con los estándares que deben cumplir, las piezas que no los cumplen son descartadas.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE SEGUROS DE FRENOS

De las operaciones de **corte y formación de la pieza** se puede
n generar se generan virutas, rebabas y polvos. Además, las máquinas que hacen estas operaciones generan residuos peligrosos conformados por aceites lubricantes gastados al operar (Bagur, 2002).

Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes a los **tratamientos térmicos**, se pueden ver en la sección de “Impacto ambiental de los tratamientos térmicos” ubicado en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz.

Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes a los **tratamientos termoquímicos**, se pueden ver en la sección de "Impacto ambiental de los tratamientos termoquímicos" ubicada en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz". Para el detalle sobre el impacto ambiental del **pavonado**, ver la guía de la industria química.

FABRICACIÓN DE RESORTES PARA FRENOS

La fabricación de estos elementos es, en lo general, parecida a la descrita para el sistema de suspensión, únicamente variando en la secuencia y número de tratamientos que reciben, generalmente, además de los procesos metalmecánicos de formación (corte, enderezado, torsión etc.), son templados (tratamiento térmico), cementados (tratamiento termoquímico), templados y revenidos de nuevo, (tratamientos térmicos de ajuste después del cementado), decapados (limpieza superficial) y cadmiados (tratamiento electroquímico).

Los detalles y secuencia de etapas de los **tratamientos térmicos**, se pueden ver en la sección de "Tratamientos térmicos" ubicada en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz".

Los detalles y secuencia de etapas del **tratamiento termoquímico**, se pueden ver en la sección de "Tratamientos termoquímicos" ubicada en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz".

Los detalles sobre el **cadmiado electroquímico**, se pueden ver en la sección "Tratamientos químicos y electroquímicos de superficie (galvanoplastia)" ubicada en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz" y principalmente en la guía de la industria química.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE RESORTES DE FRENOS

El impacto ambiental es similar al descrito en la fabricación de resortes para el sistema de suspensión, para más detalle del impacto de cada actividad realizada, se pueden ver los detalles en la descripción de los tratamientos térmicos, termoquímicos, ubicados en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz" y la guía del sector químico para el caso de los tratamientos electroquímicos de superficie (galvanoplastia).

FABRICACIÓN DE CILINDROS DE FRENOS

Estas piezas son una parte importante del cilindro de frenado, constituye el cuerpo de éste en donde se ensamblan y acoplan otras partes, para fabricarlos, se parte de tubos o cilindros de metales, hoy en día se utilizan aleaciones de aluminio, a continuación se muestra cómo es que se fabrican de forma general.

Formación de la pieza. De la barra de aluminio original, se le hacen diversas operaciones mecánicas que le dan forma, por lo general se utilizan procedimientos de torneado, barrenado y de eliminación de rebabas.

Una vez que esta lista la pieza, se hace la rosca, por lo general esta operación es realizada con tornos, esta operación requiere de un poco mas de precisión que los trabajos anteriores y por eso se hace posteriormente (Millan Gomez, 2006).

Rectificado. Es otra operación mecánica o de maquinado que le quita las impurezas finas o pequeñas a la pieza, por lo general se utilizan máquinas que trabajan por abrasión, éstas constan de un bastidor que incluye una rueda de abrasivos o "muela" (Millan Gomez, 2006).

Bruñido. Se hace después del rectificado generalmente, se hace con una barreta abrasiva que está compuesta de un aglomerante y material abrasivo, ésta se monta en un cabezal que se mueve en el eje vertical del cilindro (pieza a bruñir) mientras que el cilindro rota sobre su eje longitudinal para que su superficie se friccione con la de la barreta (Millan Gomez, 2006).

Lavado. Posterior a los trabajos mecánicos, la pieza se lava para retirar los restos sólidos de la pieza y del abrasivo en las superficies, por lo general se utiliza agua.

Inspección. Las piezas, una vez secas y listas, son revisadas y comparadas con los estándares que deben cumplir, las piezas que no los cumplen son descartadas.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE CILINDROS DE FRENOS

De las operaciones de **formado de la pieza, roscado, rectificado y bruñido**, se pueden generar virutas, rebabas y polvos, del **lavado**, se generan los residuos de polvos abrasivos en agua y en estado sólido. Además, las máquinas que hacen estas operaciones generan residuos peligrosos conformados por aceites hidráulicos gastados al operar (Bagur, 2002).

FABRICACIÓN DE PISTONES PARA FRENOS

Dentro de los diferentes sistemas de frenado que hay, los pistones son una parte fundamental de muchos de ellos, se encargan de transmitir la presión generada por la bomba al resto del sistema para accionar el freno, a continuación se describe de manera general la forma de fabricar estas partes.

Formación de la pieza. De la barra de aluminio o de acero original, se le hacen diversas operaciones mecánicas que le dan forma, por lo general se utilizan procedimientos de torneado, barrenado y de eliminación de rebabas.

Limpieza mecánica. Para asegurar la eliminación de impurezas, se limpia la pieza mecánicamente, por lo general se hace vibrar a la pieza para separar los restos de virutas y rebabas que pudieran haber quedado adheridas a la superficie, posteriormente se proyecta arena sobre la pieza para eliminar lo que en la etapa anterior no se desprendió.

Rectificado. Es otra operación mecánica o de maquinado que le quita las impurezas finas o pequeñas a la pieza, por lo general se utilizan máquinas que trabajan por abrasión, éstas constan de un bastidor que incluye una rueda de abrasivos o "muela" (Millan Gomez, 2006).

Tratamiento electroquímico superficial. Para acabar de afinar la pieza, por lo general se utiliza el anodizado (más en el aluminio) para formar una capa de óxido muy fina que protege efectivamente contra la corrosión y agentes externos.

Nota: Para más detalle sobre el anodizado, ver la sección "Tratamientos químicos y electroquímicos de superficie (galvanoplastia)" ubicada en "Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz" y principalmente la guía de la industria química.

Inspección. Las piezas, una vez secas y listas, son revisadas y comparadas con los estándares que deben cumplir, las piezas que no los cumplen son descartadas.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE PISTONES PARA FRENOS

De todas las operaciones de **formación de la pieza** realizadas, se puede generar virutas, rebabas y polvos, (Bagur, 2002). Además, las máquinas que hacen estas operaciones generan residuos peligrosos conformados por aceites hidráulicos gastados al operar.

De la limpieza mecánica se pueden generar polvos y partículas suspendidas, del rectificado se pueden generar también virutas y polvos.

El detalle de contaminantes producidos de la secuencia de etapas correspondientes al **anodizado**, se describe en la guía de la industria química.

De la **inspección** se pueden rechazar piezas que no cumplen con especificaciones que generalmente son recicladas.

FABRICACIÓN DE CAMPANAS PARA FRENOS

Las campanas son piezas que sirven para contener, dar soporte y proteger a las otras piezas del sistema de frenos, son hechas en la actualidad de aluminio y de una colada, a continuación se muestra un esquema general de cómo se fabrican estas piezas.

La forma básica de la campana o campana "verde" se hace directamente en una **fundidora de aluminio**, básicamente se **hace el molde**, se **funde** el aluminio y se **inyecta** en éste, después se pueden realizar ciertos **tratamientos térmicos** para mejorar las propiedades del material, algunas empresas que hacen la campana realizan la fundición también, adquiriendo lingotes de la aleación que utilizan o incluso, fundiendo chatarra "confiable" de aluminio y realizando todo el proceso de eliminación de impurezas y ajuste de la aleación, otras, compran directamente la

campana “verde” para realizar trabajos posteriores en ella.

Para fines explicativos, toda la parte de fundición del aluminio es, en lo general, perecida a la descrita para la fundición de aluminio para monobloques y se puede consultar en la sección de “Producción de otras autopartes”, en esta sección se describirá el proceso que se sigue a partir de la campana verde.

Maquinado de la campana verde. Para acabar de producir esta pieza, lo que le sigue es una serie de trabajos metalmecánicos en ella, estos básicamente son el **barrenado** para formar los orificios necesarios, el troquelado para darle detalles, cortando pequeños pedazos, el **lijado** para alizar la superficie de la campana con un material de soporte con material abrasivo y operaciones de **limpieza mecánica** que por lo regular incluyen el hacer vibrar la pieza para eliminar restos de metal y residuos de la lija utilizada.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE CAMPANAS PARA FRENOS

Los contaminantes producidos al **fabricar la forma básica de la campana o campana verde** son los propios de una fundidora de aluminio como la descrita para hacer monobloques de motores, por lo que se puede consultar ahí esta información.

De las operaciones de **maquinado de la campana verde**, se puede generar virutas, rebabas y polvos y residuos líquidos constituidos por los aceites utilizados para maquinar (de ser el caso). Además, las máquinas que hacen estas operaciones generan residuos peligrosos conformados por aceites hidráulicos gastados al operar (Bagur, 2002).

9M. PRODUCCIÓN DE OTRAS AUTOPARTES

En este subsector se describen otros tipos de autopartes no considerados en los sectores anteriores pero que también son de importancia, esta sección está dividida en:

1. La fabricación del monobloque, pieza fundamental para los motores.
2. La fabricación en general de otros productos o piezas de “hule”, utilizados en todas partes, como en los interiores, los frenos y la suspensión.
3. La fabricación de otras piezas de vidrio, en la que se describe primero como se trabajan las materias primas, funde y refina el vidrio, luego como se elabora el vidrio plano, luego se describen otras operaciones y tratamientos del vidrio que junto con la sección anterior sirven para comprender como se fabrican piezas de vidrio como las distintas clases de ventanas, parabrisas y lámparas del vehículo (grandes, chicas, laminadas, blindadas, polarizadas etc.). La fabricación de espejos, que utilizan el vidrio plano como materia prima y finalmente la fabricación de otros productos en los que se utiliza fibra de vidrio como refuerzo.
4. Fabricación de partes plásticas, hechas de materiales que coloquialmente se

conocen como plásticos, utilizados diversas partes y accesorios y que pueden ser desde los más comunes, pasando por polímeros y copolimeros con características especiales hasta integrarse en materiales compuestos junto con fibras de refuerzo, metales etc.

5. Fabricación de partes con asbesto, utilizadas para piezas sometidas a esfuerzos de fricción, se integran a otras de otros sistemas (frenado) y por lo general con resinas y otros compuestos formando materiales compuestos.

FABRICACIÓN DE MONO BLOQUES PARA MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

En esta sección se explica cómo es que se produce una parte importante de los motores de combustión interna, para uso industrial (Woods, 2000) y en vehículos de combustión interna.

Cada motor de combustión interna tiene un monobloque, que contiene y conecta todos los componentes del motor, como los cilindros y pistones, además de contener los ductos para que el líquido refrigerante circule, aquí es donde la energía química se transforma en energía mecánica que hace funcionar a la transmisión y de ser el caso mueve el vehículo, la carga o hace funcionar el equipo al que el motor está conectado.

El monobloque antes de hacía de hierro, actualmente se hacen de una aleación de aluminio ligera en una sola colada, a continuación se describe como se lleva a cabo la elaboración de esta importante pieza.

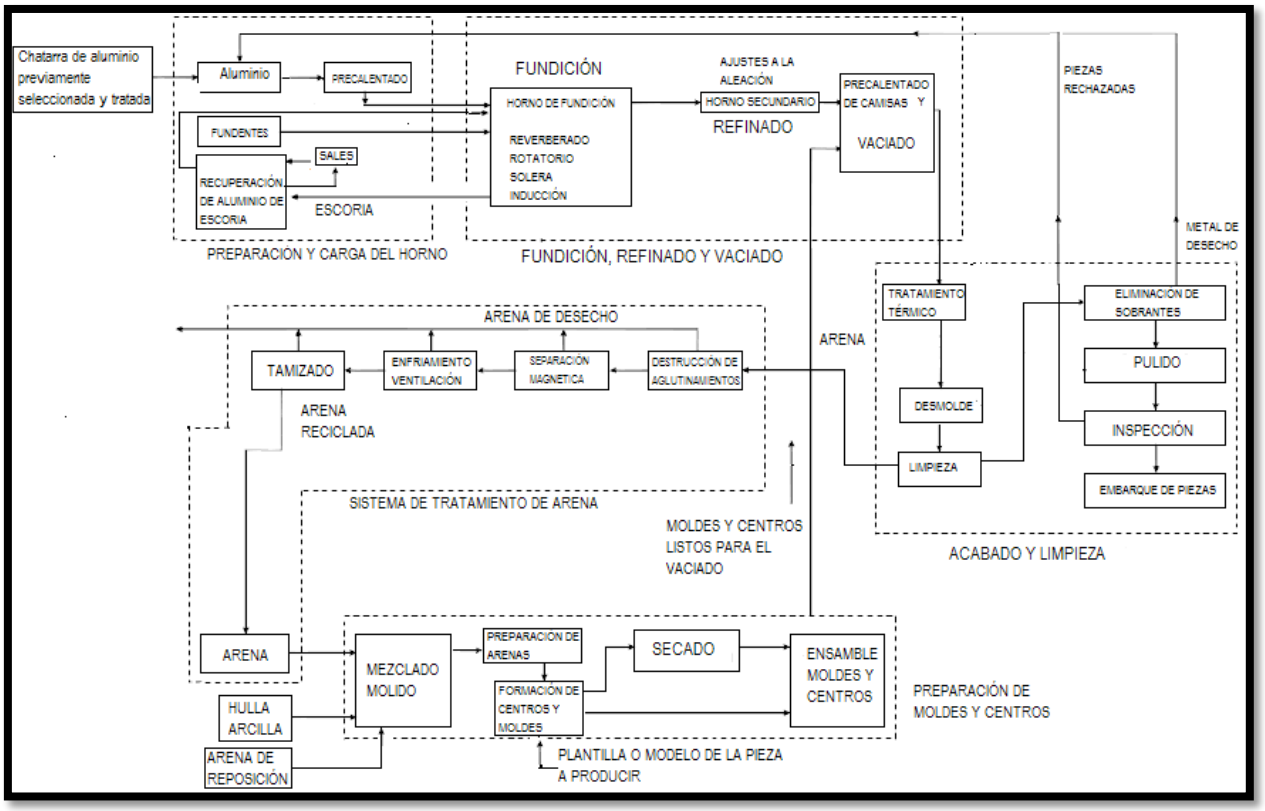


Figura 12. Esquema del proceso de fabricación de monobloques para motores de combustión interna, construido a partir de la información obtenida de (USEPA, 1995a), (USEPA, 2003), (SEMARNAT, 2007) y (Hinojosa, 2009). El arte base es de (USEPA, 1995a)

Mezclado y molido. La arcilla y la hulla se trituran y antes de mezclarse, de ser necesario, se les eliminan impurezas metálicas por medio de un separador magnético. Se mezclan en la proporción específica para el producto deseado. A la mezcla de arcilla y hulla (compuestos carbonosos) se adiciona arena de reciclado y arena de reposición en proporciones preestablecida (Kucher, 1989).

Preparación de arenas. Los materiales de centros y moldes deben poseer resistencia mecánica, térmica (refractarios), permeabilidad a los gases y contractibilidad (docilidad) (Kucher, 1989). Existe una gran variedad de mezclas de moldeo, estas se clasifican según su aplicación en:

- *Revestimientos*. Recubren las superficies para aumentar su resistencia al calor y para lograr una separación más fácil en el desmolde.
- *Rellenos*. Son mezclas que dan forma y cuerpo al resto del molde.
- *Unificadas*. Son las que sirven para revestir y rellenar.

Dentro de la industria moderna, se utilizan dos mezclas principales de arenas (químicas y verdes), además de otras mezclas específicas, (Eusko Jaurlaritza, 2006):

- *Arenas químicas.* Son muy usadas en la elaboración de centros (machos) y en menor grado en moldes de fundición, son mezclas de arena común (dióxido de silicio) con aglomerantes químicos como: ácido fenólico, formaldehido, ácidos sulfónicos, silicato de sodio, ésteres orgánicos líquidos (diacetato y triacetato de glicerol), CO_2, uretano oleaginoso, resinas alquídicas, aminas diversas, diisiocianatos metílicos poliméricos, poliolisocianato, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio ácido, óxidos metálicos diversos, resinas novolacas de formaldehido fenólico, estearato de calcio, alcohol furfurílico, cloruros, nitratos, urea, sales de cobre de ácidos sulfónicos aromáticos, metanol y HCN entre otros (Coz, 2001).

  Estas mezclas generan resinas furánicas y fenólicas que producen una mejor calidad en las superficies fundidas, son una excelente alternativa para hacer moldes de piezas muy grandes o para series muy cortas de piezas comunes (Coz, 2001), (Kucher, 1989) y (Suárez, 2010).

- *Arenas verdes.* Son mezclas con arcilla, material carbonoso y agua, en donde la arcilla es el material aglutinante. La arena de óxido de silicio es el material más abundante (85 al 95%) aunque también se incluyen otras como olivino, zircón y cromomagnasita, en concentraciones del 4 al 10 (Kucher, 1989), mientras que el material carbonoso puede constituir del 2 hasta 4% de la mezcla (Suárez, 2010).

La arcilla da resistencia mecánica y plasticidad, la arena constituye el cuerpo del molde, los orgánicos (carbón bituminoso molido y diversos productos derivados del petróleo) forman una atmósfera reductora para evitar la oxidación del metal, también se usan almidones y celulosas para regular la expansión térmica de la mezcla. Las arenas de olivino (zircón) se utilizan para elevar el punto de fusión y la densidad de la mezcla. En caso de ser necesario se emplea cormomagnasita para disminuir la adherencia al molde (Suárez, 2010) y (Kucher, 1989).

Las arenas verdes pueden ser revestimientos, de relleno o ambas (unificadas) y son muy utilizadas en todo tipo de fundiciones.

- *Arenas con aceite.* Utilizadas en los centros, generalmente son de arena común con aceite vegetal o animal y dependiendo de las necesidades de la fundición a realizar, se pueden agregar petroquímicos diversos.

- *Arenas con arcilla.* También utilizadas en los machos, son de arena mezclada con arcilla como aglutinante, generalmente utilizada en centros grandes sobre armazones, (Kucher, 1989).

- *Mezclas de secado rápido.* Otra alternativa utilizada en las mezclas de centros, son las que utilizan vidrio líquido como aglutinante, estas no necesitan compactación y utilizan una corriente de CO_2 para secar, son utilizadas en la producción masiva de piezas(Kucher, 1989).

Formación de centros y moldes. Para hacer una pieza de metal fundido es necesaria una placa de moldeo (molde a máquina), que es el molde primario o maestro a partir del cual se elaboran los moldes de arena. Para fabricar una placa de moldeo se necesita:

1. modelo de la pieza a fundir (exterior).
2. modelo de los centros o machos (interior).
3. cajas de moldes y de centros.
4. máquinas surtidoras de material de moldes.
5. material para los moldes.

El tamaño de los modelos debe exceder el tamaño de la pieza final en una proporción lineal de sus dimensiones, éste exceso puede variar dependiendo del material a utilizar aunque en la mayoría de los casos es igual o menor al 2.5%, también es necesario considerar los sobre espesores que la pieza moldeada debe de tener de acuerdo con los tratamientos mecánicos posteriores (Kucher, 1989).

Las cajas de moldeo, generalmente hechas en un material resistente (como acero), se emplean para formar el molde de arena, por lo regular se hacen por mitades, buscando hacer la división de tal manera que el desmolde sea lo más sencillo y rápido posible. La caja se rellena con la mezcla de arena y, de ser necesario, el material de revestimiento y se deja secar. Las máquinas surtidoras pueden ser de

percusión, prensado al vacío y lanzadoras de área, dependiendo de los moldes y la mezcla. Este proceso se puede hacer de manera artesanal o en serie, para el secado es común utilizar aire caliente (Kucher, 1989) y (USEPA, 2003).

*Secado***.** Cuando es necesario, las cajas de moldes y machos pasan por un proceso de secado para darles la consistencia necesaria.

*Ensamble de moldes y centros***.** Los moldes y centros se colocan, todos juntos, a ciertos centros se les adiciona un pegamento o cola para que éstos permanezcan en su lugar durante el ensamblaje, para el caso particular de la fabricación de motores, es común insertar aquí en el molde armado, las camisas de una aleación de hierro o acero en donde se colocaran los cilindros de los pistones, a los centros y partes del molde por donde pasará aceite, se recubren con polvo de talco para impedir que la arena se peque al aluminio y posteriormente puede contaminar el aceite.

Una vez ha sido ensamblado el molde completo, se lleva al área de vaciado para que se cuele la aleación de aluminio.

*Precalentado de camisas y vaciado***.** Ya en el tren de vaciado y antes de verter la aleación de aluminio en el molde, las camisas de hierro o acero se calientan utilizando una corriente eléctrica de alta frecuencia para que la unión de los dos materiales sea adecuada.

Posteriormente se vierte la aleación de aluminio en el molde completo (con centros o machos debidamente instalados), el conjunto de canales a través de los cuales el metal entra en el molde (llamados bebederos) es de acuerdo a las dimensiones de la pieza a producir, para el caso particular del aluminio, se inyecta desde abajo para evitar al máximo la formación del óxido al estar en presencia del oxígeno del aire, en la parte superior de la pieza existen respiraderos para la salida de gases (Kucher, 1989), (Suárez, 2010), (Eusko Jaurlaritza, 2006).

En las piezas muy grandes se pueden formar cavidades por contracción (al enfriarse la pieza) por lo que se colocan depósitos de metal fundido para aportar material y evitar dichas cavidades (se conocen como mazarotes), para casos especiales la colada se realiza en la misma área del moldeo (Kucher, 1989) y (Suárez, 2010) y (Eusko Jaurlaritza, 2006).

*Tratamiento térmico***.** Cuando los moldes salen del área de vaciado, con el material ya endurecido, se llevan a un horno donde pasan 6 horas, aquí, la arena del molde pierde cohesión facilitando su separación y la aleación de aluminio mejoras sus propiedades mecánicas.

*Desmolde***.** Una vez que las piezas fundidas han terminado su tratamiento térmico, el molde de arena es destruido mediante vibraciones mecánicas, la arena en el interior es decantada y si es necesario, eliminada con aire a presión (Kucher, 1989).

Limpieza la arena en el interior es decantada y si es necesario, eliminada con aire a presión (Kucher, 1989), casi la totalidad de la arena de los moldes es enviada al sistema de tratamiento de arena para adecuarla, reponer las pérdidas y volverla a utilizar (USEPA, 1995a).

Eliminación de sobrantes. Al desmoldar las piezas generalmente quedan imperfecciones (rebabas) y residuos de los moldes, soportes y ductos necesarios para lograr la colada. Estos deben ser removidos para lo que se utilizan sierras de banda, discos de corte abrasivo y/o cortadores de arco, y cuando es necesario técnicas de soldadura para “reparar” la pieza. Todo el metal eliminado en esta sección se regresa para ser fundido otra vez y reutilizado (USEPA, 1995a).

Pulido. Ya que las rebabas han sido eliminadas, se realiza el pulido con discos, este proceso puede emitir partículas muy finas, PM10 (USEPA, 1995a).

Inspección. Al término de este proceso, se realiza un control de calidad en donde los monobloques que no cumplen con los criterios de aceptación son rechazados y regresados a la fundición.

Embarque de piezas. Una vez que las piezas han salido de la etapa anterior, se alistan para ser embarcadas y vendidas a las empresas que fabrican los motores o en su defecto, pasan a otro proceso para terminarlos de fabricar.

Nota: Es posible que los monobloques reciban algún otro tipo de tratamiento antes de ensamblarse el motor, éste generalmente lo recibe en la empresa que compra los monobloques para hacer motores o si es la misma empresa, se hace en la sección o instalación de ensamblado de éstos.

A continuación se describirá la sección de preparación y carga del horno, fundición y refinado, ésta última se conecta con la de “precalentado de camisas y vaciado” mientras que la de “recuperación de aluminio de escorias” es una etapa para disminuir la producción de desechos sólidos y recuperar lo más posible el aluminio, se conecta con la fundición y las materias primas.

Preparación y carga del horno. La carga del horno consiste en colocar la chatarra de aluminio pretratada (o los lingotes de aluminio) en un baño de aluminio fundido (fondo) que se mantiene en el horno de fundición, la chatarra, mezclada con el material fundente, se coloca normalmente dentro del crisol de carga del horno, donde el calor del aluminio líquido que rodea la chatarra hace que se funda por conducción. Los materiales fundentes se combinan con los contaminantes y flotan en la superficie del aluminio, atrapando las impurezas y actuando como una barrera (con un grosor hasta de seis pulgadas) que reduce la oxidación del aluminio fundido. Para disminuir la oxidación del aluminio (y pérdida de fundente) se utilizan métodos mecánicos para sumergir la chatarra en el baño lo más rápidamente posible (USEPA, 1995a).

Generalmente las empresas que fabrican monobloques compran la chatarra de aluminio a un proveedor que les garantice que esta materia prima tiene las

condiciones adecuadas para el proceso productivo, en México, muchas empresas la importan de países lejanos como Rusia por la gran desconfianza de trabajar con los "chatarreros" nacionales los cuales acostumbran introducir otros metales en las cargas para aumentar sus ganancias, práctica que le ocasiona las suficientes pérdidas a las fundidoras como para preferir importar la chatarra de otros lados con los consecuentes costos de hacerlo, el tipo de chatarra importada es de todo tipo, desde la que proviene de latas y piezas simples, hasta la que proviene de la industria automotriz, la cual demanda gran parte del consumo de aluminio a nivel mundial (Hinojosa, 2009).

Las empresas de aluminio secundario (reciclaje de aluminio) pueden incluir el proceso de selección y separación de chatarra, los procesos de limpieza mecánica, hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos necesarios para garantizar una adecuada fundición y/o la fundición en sí, para hacer lingotes de aluminio secundario o algún otro producto, por lo general las industrias metalmecánicas (como la presentada aquí) no incluyen el proceso de selección de chatarra y el proceso de limpieza suele ser muy simple, sin incluir procesos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos (Hinojosa, 2009)

Si la materia prima está libre de impurezas (chatarra limpia, lingotes), los contaminantes emitidos en la preparación y carga son los de la fundición ya que la carga se hace generalmente en caliente, con material fundido en la base.

Fundición. Una vez que los materiales han sido cargados en el horno de fundición, el material se funde a una temperatura entre 750 y 780ºC (SEMARNAT, 2007), generalmente en este horno se realiza la eliminación de magnesio, la desgasificación y eliminación de espumas, posteriormente el material se pasa a un horno secundario o de retención donde se hace el refinado que consiste en balance de carga y la correspondiente adición de los otros componentes de la aleación en las proporciones adecuadas(USEPA, 1995a), (Sumi, 2002).

Los hornos más utilizados para fundir aluminio secundario, son los de reverbero y rotatorios, los primeros están compuestos de una cámara de fundición con un quemador de petróleo pesado y un crisol abierto donde se introduce chatarra de aluminio de diversos tamaños, (PNUMA, 2005), tienen un techo curveado para que los gases calientes provenientes del quemador sean "reflejados" hacia abajo, directamente sobre la carga fundida (reverberados), un horno típico de estos tiene un área de fundido encerrada en donde el quemador opera justo arriba de la carga, el pozo de carga está conectado al área de fundición por canales a través de los cuales el aluminio es bombeado desde el área de fundido al pozo de carga, el aluminio fluye hacia abajo en la zona de fundido por gravedad (USEPA, 1995a).

Los hornos rotatorios consisten en un cuerpo horizontal cilíndrico montado sobre rodillos y revestido con material refractario, el horno se enciende en un extremo, normalmente usando gas o petróleo como combustible (PNUMA, 2005).

La mayoría estas instalaciones trabajan por lotes en esta parte del proceso, es

común que un horno grande de reverberado alimente a 2 o más hornos de retención, el horno de fundición se usa para fundir la chatarra, remover impurezas y gases atrapados, luego, el aluminio es bombeado a un horno de retención (o conservación), el cual está equipado para hacer los ajustes necesarios para hacer la aleación de aluminio (refinado), el vaciado se lleva a cabo desde ellos a los moldes o a la alimentación de vaciado continuo (Felling, 2001).

- *Eliminación del magnesio.* Para reducir el contenido de magnesio en la carga fundida, anteriormente, se usaba cloro líquido, éste se inyectaba a presión para que reaccionara con el magnesio a medida que el cloro burbujeaba hacia la superficie, el cloro presurizado se introducía por medio de tubos de grafito directamente en el baño, lo que generaba altas emisiones de cloro.

  Este procedimiento ha sido reemplazado, en lugar de usar los tubos de grafito, se dosifica el cloro gaseoso en el ducto de descarga de la bomba de circulación, al introducir pequeñas burbujas de gas cloro en el flujo turbulento, estas se mezclan más eficientemente, mediante la observación de vapores en la superficie del aluminio fundido, se ajusta el flujo de gas cloro, hasta llegar a la relación estequiométrica, (USEPA, 1995a) se espera que de esta manera se reduzcan de emisiones de cloro (en forma de compuestos clorados) (PNUMA, 2005).

  Para la eliminación de magnesio se pueden utilizar también, otros agentes o fundentes, como el cloruro de aluminio anhidro, sustancias orgánicas cloradas o fluoruro de aluminio, este último, reacciona con el magnesio produciendo aluminio fundido y fluoruro de magnesio sólido que flota en la superficie y es atrapado por la capa flujo.

- *Eliminación de gases atrapados.* La desgasificación es un proceso utilizado para eliminar gases arrastrados en el aluminio fundido, se introducen gases inertes a alta presión en el fundido para agitarlo enérgicamente, esta agitación hace que los gases atrapados suban a la superficie para ser absorbidos en el fundente flotante (PNUMA, 2005).

  En algunas operaciones, se combina la eliminación de magnesio con la desgasificación, mezclando el gas cloro con un gas inerte, (nitrógeno o argón) e inyectándolo la mezcla por una tobera con un patrón de distribución diseñado para favorecer un flujo turbulento que promueve la eliminación del magnesio y la desgasificación, no se tienen estimados de liberación de compuestos de cloro por este medio (USEPA, 1995a).

  Actualmente en México se utilizan mezclas de argón y nitrógeno para desgasificar y eliminar el magnesio con sales de flúor, al menos en instalaciones grandes. La venta de pastillas de haxacloroetano está descontinuada en la industria (Hinojosa, 2009).

- *Desespumado.* Sirve para eliminar físicamente los fundentes semisólidos contaminados (escoria, impurezas o material flotante) recogiéndolos de la superficie del fundido, la operación se realiza varias veces, especialmente en el ciclo del fundido y con cargas de chatarra ricas en impurezas, después de terminar con este proceso, el fundido es dejado para que se enfríe antes de proceder al vaciado a un horno de retención o conservación para hacer el refinado, que consiste en el balance de carga y la adición de los componentes de la aleación (USEPA, 1995a).

Refinado. El aluminio fundido y puro (el grado varía según el caso) se pasa a un horno de retención de algún tipo en donde se agregan otros materiales para cambiar su consistencia y ductilidad, los metales aleantes comúnmente incluyen al zinc, cobre, manganeso, magnesio y silicio, para hacer una aleación se debe de realizar el análisis de carga del horno, la adición de los aleantes y el análisis de la nueva carga, este proceso es iterativo y se completa hasta conseguir la aleación deseada.

Hay varios tipos de hornos de retención, pudiendo ser del mismo tipo que los de fundición aunque generalmente más pequeños y más manejables, el de inducción, es utilizado para producir aleaciones con dureza y fuerza mayores, el proceso incluye la adición de los agentes endurecedores y cuando es necesario, el desespumado, los agentes endurecedores generalmente usados son el silicio y el manganeso (USEPA, 1995a).

En cuanto a las aleaciones más utilizadas en México están las de aluminio con silicio y las de aluminio con cobre aunque no se conoce con mayor precisión el dato (Hinojosa, 2009).

Recuperación de Aluminio de escorias. Existen varias formas de recuperar buena parte del aluminio presente en las escorias y espumas, la catalítica y la de lixiviado, a continuación se describen brevemente.

La escoria es una capa de impurezas de flujo semisólido que forman una “nata” en el aluminio fundido, éstas se retiran periódicamente del horno de fundición ya descrito (USEPA, 1995a).

En la técnica llamada “catalítica” se lleva la escoria a un horno rotativo, por lotes y se le agrega una mezcla de sal con criolita (floruro sódico alumínico), la cual actúa como catalizador disminuyendo la tensión superficial de la mezcla, incrementando la tasa de recuperación, el aluminio se recupera por una abertura en la base del horno (USEPA, 1995a).

En la técnica de lixiviación la materia prima, que contiene aluminio (escorias y otros restos), es alimentada en un tambor rotatorio o en un molino de bolas húmedo en donde los contaminantes solubles son disueltos en el agua y lixiviados, el material que queda en el interior es pasado por un cribado para remover finos y partículas no disueltas, el material cribado es secado y pasado por un separador magnético para remover materiales ferromagnéticos (USEPA, 1995a).

Una vez que se obtiene el aluminio se regresa al proceso de fundición, la presencia de alguna de las técnicas anteriores depende mucho del tipo de instalación que se tenga.

Sistema de tratamiento de arena. La arena proveniente del desmolde se recicla, el primer paso es destruir los aglutinamientos (separación), posteriormente se limpian con un electroimán para eliminar residuos metálicos, se enfría por ventilación con aire atmosférico o aire suministrado por compresores y se tamiza la arena para reingresarla a la sección de preparación de moldes y centros (USEPA, 1995a).

Nota: El presente proceso para fabricar el monobloque de un motor de combustión interna, también puede ser empleado, con los debidos ajustes, para hacer otras piezas moldeadas de aluminio usadas en la industria automotriz o en alguna otra (en general también pueden verse esquemas de proceso de fundición de otros metales parecidos al mostrado).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE MONO BLOQUES PARA MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

Del **mezclado y molido** (sección de arenas) En esta área, dependiendo de las condiciones del molino, pueden emitirse partículas a la atmósfera. Probablemente se generen residuos de arenas que se desechan.

Durante la **preparación de arenas** (o material de moldeo) se generan contaminantes como partículas, HCN, H_2S (olores), amoniaco (NH_3), benceno y diversos compuestos aromáticos policíclicos (derivados de aglomerantes y catalizadores de origen orgánico); algunos gases se liberan en el enfriamiento y otros en la extracción de centros para armar el molde completo. De la separación de impurezas provienen impurezas metálicas (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Durante la **preparación de centros y moldes** puede haber emisiones de benceno, aromáticos policíclicos, amoniaco y ácido cianhídrico, que se encuentran en los moldes y pueden liberarse paulatinamente durante su uso, además de los residuos que puedan quedar de la arena usada. (Eusko Jaurlaritza, 2006). Durante el **secado** correspondiente se emiten gases de combustión, así como benceno, aromáticos policíclicos, amoniaco y ácido cianhídrico, resultado de la *curación* de los materiales (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Los gases generados durante el **precalentamiento de las camisas, vaciado y enfriado** se extraen hacia una casa de filtros de bolsas para colectar los polvos (Suárez, 2010); estos gases pueden contener CO, HCN, amoniaco e hidrocarburos como: benceno, derivados de antraceno, fenantreno, pirenos (aromáticos policiclicos). También se generan residuos sólidos en las *cucharas,* conocidos como *negros de fundición,* que contienen residuos con metales como el Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg entre otros, (varía según el caso) algunos de los cuales pueden volatilizar (Eusko Jaurlaritza, 2006).

En los **tratamientos térmicos**, se pueden generar residuos sólidos de materiales de moldes (se retiran en mantenimiento), al aire se pueden emitir partículas, CO, CO_2, NOx, SOx, amoniaco e hidrocarburos totales (como benceno, derivados del antraceno, fenantreno y pirenos) y metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg), principalmente por el uso de combustibles que los contienen, de ser posible en estas operaciones se prefiere el uso de gas natural, el cual es más práctico y limpio (Kucher, 1989).

Puesto que en este caso el horneado se hace con todo y molde, también pueden haber vapores de COVs (benceno y aromáticos poli cíclicos), HCN derivado de los materiales utilizados en los moldes y amoniaco. En el área puede quedar residuos de la arena utilizada.

Durante el **desmolde** se pueden emitir partículas, COVs (benceno y aromáticos poli cíclicos), CO, HCN y amoniaco, presentes en los moldes y centros, además de vapores del metal fundido (Al y otros contenidos en aleaciones como el Cu, Mn entre otros, según el caso) (USEPA, 1995a).

Durante la **limpieza** se pueden generar partículas suspendidas si se utiliza aire, por lo general se cuenta con filtros y el área de trabajo es cerrada, además de que la pieza es movida por robots. Los residuos sólidos incluyen restos de la arena que no se recicla (generalmente es muy poca).

Durante la **eliminación de sobrantes** se producen residuos sólidos compuestos de rebabas y pequeños trozos de metal cortado, de usarse procedimientos de **soldadura** se generan contaminantes como los descritos en la sección de “Impacto ambiental de la soldadura” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”. Durante el **pulido** se pueden emitir partículas muy finas PM10 (USEPA, 1995a).

Durante la **carga del horno**, si la materia prima está libre de impurezas (chatarra limpia, lingotes), los contaminantes emitidos en la preparación y carga son los de la fundición ya que la carga se hace generalmente en caliente, con material fundido en la base.

Si la preparación incluye procesos piro metalúrgicos para adecuar dicho material (chatarra) se producen contaminantes diversos como, polvos, cenizas sólidas (residuos orgánicos de combustión, metales pesados) y se emiten al aire, metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn entre otros), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2), dióxido y monóxido de carbono, dioxinas y furanos.

Los contaminantes generados durante la **fusión** son los más significativos de todo el proceso y los más diversos como; polvos, cenizas, óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido y monóxido de carbono, HCl, HF, hidrocarburos no quemados (como el benceno y compuestos aromáticos policíclicos), metales pesados diversos como el Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg (varían según el caso particular) también se consideran

contaminantes los residuos sólidos de filtros utilizados y las escorias que tienen restos de sales, fundentes y metales (PNUMA, 2005).

La presencia de fuentes de carbono, como combustibles, agentes reductores ente otros, generan partículas de carbono finas que reaccionan con los cloruros inorgánicos presentes, a temperaturas que van de los 250ºC a los 500ºC generando dibenzoparadioxinas policloradas (PCDD, de forma simple dioxinas), dibenzofuranos policlorados (PCDF, o de forma simple furanos), si en la fundición existen metales, como el hierro o el cobre, la formación de dioxinas y furanos se cataliza (Japan, Government of, 2005).

Las dioxinas y los furanos se pueden formar al enfriarse los gases, como ocurre en los sistemas de reducción y las partes más frías de los hornos, la combustión deficiente del combustible, proporciona el carbono necesario (PNUMA, 2007). Las sustancias cloradas utilizadas para la eliminación del magnesio son una fuente de cloro libre para formar dioxinas y furanos (European-Commission, 2001).

La generación de contaminantes en los hornos de **retención** (también conocidos como de conservación), están sujetos a los mismos principios, únicamente que en ellos, por lo general, no se realiza la eliminación del magnesio y su configuración los hacer ser menos contaminantes que los hornos de reverberado que los alimentan, para aleaciones “duras” se usan hornos de inducción eléctrica que por lo general, son más pequeños que los hornos de fundido y tienen mejor control entre otros factores (USEPA, 1995a).

Uno de los contaminantes que es factible encontrar en la **recuperación de aluminio de escorias**, generado durante la fundición, es el amoniaco, además de los gases de combustión propios de la operación del horno y de los restos de sales y otras impurezas de la fundición que generalmente contienen metales presentes en la aleación, (Fe, Mn, Cu, Ni entre otros) (USEPA, 1995a).

Del **sistema de tratamiento de arena** pueden emitirse partículas suspendidas y generarse residuos sólidos provenientes de restos de metal contenidos en la arena y por aglomeraciones que no logran deshacerse y arena degradada o en mal estado, (USEPA, 1995a).

FABRICACIÓN DE OTROS PRODUCTOS DE HULE

Además de las llantas, corbatas y cámaras, hay otras partes hechas de “hule” que se utilizan en la fabricación de un auto, algunas de ellas complementan los sistemas de frenos, suspensión y dirección, otras van en interiores, en los bordes de los vidrios, entre otras aplicaciones, a continuación se muestra un esquema general para fabricarlos.

Materias primas (hules y otros insumos químicos). Éstas se guardan en un almacén que va de acuerdo a los requerimientos de cada materia prima, los hules naturales en particular requieren de cuidados especiales para evitar que se deterioren, la lista

de materias primas a utilizar varía según el tipo de producto a fabricar, cada capa que conforma la llanta puede necesitar de una lista diferente de materias primas y/o de cantidades diferentes de cada una.

Pesado de materiales. Todos los polvos y materias primas propias para cada tipo de producto se pesan en las debidas proporciones según el caso, las materias primas son parecidas a las descritas para hacer llantas o en algunos otros casos, incluir solo algunas de ellas.

Mezclado de materiales. La mayor parte de los materiales pesados, se mezclan y homogeneizan, ya que los polvos están listos, se adicionan otros insumos que son líquidos o aceites, mismos que refinan las propiedades del producto o hacen más fácil el proceso de fabricación.

Extrusión. Una vez el material está mezclado, se mete a un extrusor, en donde los materiales se funden conforme se mueven por un tornillo que los presiona y calienta, para formar las diferentes piezas por moldeo o formando las láminas madre, para favorecer o acelerar el enfriamiento, algunas empresas adicionan aquí, una serie de aditivos que facilitan esta operación, que para fines de esta explicación, se mencionaron en la lista de materias primas para llantas (Michelin, 2006).

Vulcanizado. La pieza cruda, también conocida como “verde”, se le adiciona a energía para que las cadenas de átomos que constituyen a los materiales se unen a otras mediante átomos de azufre, haciendo que los materiales pasen del estado plástico al elástico (Michelin, 2006). Las tecnologías utilizan para hacer esto varían mucho, una de ellas es hacer el vulcanizado dentro del mismo molde metiéndolas a una cámara en donde se inyecta nitrógeno y vapor de agua a presión (SEMARNAT, 2007).

Recorte. La lámina madre o la pieza ya vulcanizada, por lo general tiene sobrantes que se tienen que retirar para que la pieza quede lista.

Inspección. Las piezas, una vez secas y listas, son revisadas y comparadas con los estándares que deben cumplir, las piezas que no los cumplen son descartadas.

Lavado. Las piezas aceptadas, por lo general tienen residuos derivados de su fabricación, los cuales son eliminados mediante un lavado simple con agua.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE OTROS PRODUCTOS DE HULE

En el almacén de **materias primas** es posible que se encuentren residuos de materias primas así como contenedores de éstas que constituyen residuos sólidos.

Durante el **pesado de materiales** puesto que generalmente se trabaja en seco, en el área puede haber partículas suspendidas de ellos, por esto se instalan colectores y extractores de polvo en la zona para capturar la mayor parte de los polvos, algunas instalaciones cuentan con extractores separados para el pesado del azufre (para

vulcanizar posteriormente) y para el resto de los insumos y materias primas.

Durante el **mezclado** puede haber también liberación de partículas y generalmente el área cuenta con colectores de polvos, durante el mantenimiento se pueden generar residuos sólidos y peligrosos derivados de los residuos de materiales mezclados.

Durante el **extrudido y vulcanizado**, se generan humos, en ocasiones polvos y gases residuales derivados del proceso, que pueden contener COVs (1,3 butadieno, estireno, dibutil ftalato entre otros) por lo general las empresas que elaboran estos productos cuentan con lavadores de gases.

Del **recorte** se pueden generar desechos sólidos del material**.** Del **lavado** se pueden generar residuos líquidos conteniendo sólidos suspendidos y restos de detergentes**.**

OTRAS PIEZAS DE VIDRIO, UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

La industria automotriz, también es consumidora de diversos productos elaborados con vidrio, como ventanas y parabrisas, mismos que por lo general, no se elaboran dentro de una empresa automotriz sino que se piden a plantas que elaboran el vidrio y fabrican las piezas necesarias, a continuación se da una descripción general de la forma en que se elaboran dichas piezas.

FABRICACIÓN DE VIDRIO, MATERIAS PRIMAS PRIMARIAS, SECUNDARIAS, PREPARACIÓN DE MATERIALES, FUNDICIÓN Y REFINADO

En el proceso de producción de objetos de diferentes tipos de vidrio, se puede observar una parte general que es común a todos ellos, mas una parte específica para cada tipo de producto, en esta sección se da la descripción de la parte general.

Materias primas

En la fabricación de vidrio se utilizan una gran cantidad de minerales como la arena de cuarzo, de zimorio, gelvita calumita, caolines, feldespatos, bórax, fluorita, colemanita, piedra caliza y dolomita entre otros, de ellos se obtienen una gran cantidad de compuestos como carbonatos, nitratos, sulfatos, sulfitos, fosfatos y óxidos inorgánicos de elementos como el As, B, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Zr, Hg, Ti, Se y V entre otros cuando la formulación necesita de ajustes, las empresas utilizan los compuestos concretos relativamente puros que se necesitan y en algunos casos, éstos se usan mayoritaria o únicamente para hacer las mezclas, sin recurrir a la adición de minerales “crudos”, sobre todo si la composición de un producto es crítica (CNMA, 1999), (PROCEFF, 1997), (CE, 2000), (NPI, 2004).

Para tener una perspectiva más amplia de los compuestos químicos utilizados en la industria del vidrio a continuación se da una clasificación y ejemplos de éstos en la elaboración de distintos productos de vidrio.

Las materias primas se pueden clasificar en 3 grupos:

Principales. Son las que se utilizan en mayor porcentaje en el vidrio, forman el cuerpo del producto y la cantidad de éstas en una mezcla varía mucho según el tipo de producto a elaborar (CNMA, 1999) en el recuadro siguiente se dan composiciones utilizadas para diversos tipos de vidrio.

Recuadro 2. Materias primas principales utilizadas en distintos tipos de vidrio (PROCEFF, 1997) y (CE, 2000)

Compuesto	**Tipo de vidrio (% en peso de la mezcla que entra a fundición)**				
	plano	**Hueco (envases)**	**Hueco (domésticos)**	**Fritas**	**Filamentos**
SiO_2	72.6	73.0	56 a 81%		30 a 46
Al_2O_3	0.7	1.4			
Fe_2O_3+TiO_2	0.22	0.1			
CaO	8.6	10.5			30 a 41
PbO					
MgO	4.1	1.6			
Na_2O	13.3	12.8			
K_2O	0.31	0.4			
TiO_2				0-15	
ZnO				3-8	
Feldespatos				8-30	
Cuarzos				20 a 44	
Caolin (arcillas)				2 a 5	
Colemanita					14 a 25
SO_3 (compuestos)	0.17	0.2			
CO_3 (Compuestos)				10-15	
NO_3 (compuestos)				2 a 6	
Silicatos diversos				7.7	
B (compuestos)			0.2 a 17.5	2 a 11	
F (compuestos)				0 a 10	Hasta el 20
Pb (compuestos)			14 a 35	0 a 60	
Al (compuestos)			0.2 a 17.5	0 a 4	
Zr (compuestos)				4 a 9	
Na, K (compuestos)			2.5 a 18.1		
Otros				0 a 4	3 a 153

Nota: La composición de los vidrios planos (comerciales) es la que menos varía (CE, 2000).

Refinantes. Son productos químicos que se agregan en mucha menor cantidad para ayudar a eliminar las burbujas en el vidrio fundió y así mejorar sus propiedades y evitar problemas en el producto final (CNMA, 1999), los refinantes utilizados comúnmente en la industria del vidrio se pueden ver en el recuadro siguiente:

Recuadro 3. Refinantes comúnmente utilizados en la producción de vidrio (PROCEFF, 1997)

Agente(s) refinante(s)	Dosificación máxima (kg/100kg de vidrio)
Sulfatos y sulfitos (muy comúnmente de sodio y potasio)	1.0
Cloruros (Comúnmente NaCl)	1.5
Compuestos de As (como el As_2O_3)	0.2
Nitratos ($NaNO_3$ o salitre, muy común)	1.5
Oxido de antimonio (Sb_2O_3)	0.4
Oxido de cerio (CeO_2)	0.4

Colorantes. Son sustancias que se utilizan para darle una coloración diferente a la natural al material o para hacerlo más transparente, en el recuadro siguiente se muestran varias familias de sustancias con la correspondiente coloración que producen(PROCEFF, 1997).

Recuadro 4. Coloración obtenida en el vidrio al usar diferentes compuestos químicos en la mezcla de materias primas(PROCEFF, 1997)

Familias de o compuestos químicos	Coloración que pueden producir
Óxidos de hierro	verde
Óxidos de cromo	Verde, café y azul
Óxidos de níquel	Gris a verde
Óxidos de manganeso	Violeta
Óxidos de cobalto	Azul a violeta
Óxidos de cobre	Rojo-azul a verde
Selenio	Naranja a rojo
Oro	Rubí a rojo
Plata	Amarillo
Sulfito de hierro	Amarillo a café-rojo
Sulfito de cadmio	Amarillo
Mezcla de óxidos de manganeso, sodio, selenio y cobalto	Incoloro

Nota: Las cantidades pueden variar según el tipo de vidrio y color deseado. (Stokes, 1998)

Material de reciclaje. En muchos casos, se utilizan restos de vidrio recuperado para volverlo a fundir, generalmente para hacer un producto similar o con una composición parecida, sin embargo en aquellos en donde la composición del producto es muy crítica el uso es nulo o muy limitado, existen empresas en las que hasta el 80% de su materia prima corresponde a este tipo, este tipo de material requiere de un 26% menos energía para fundirse (Mata, 2004), con el correspondiente ahorro de energía Más adelante se da una descripción más detallada de cómo se prepara el material de reciclaje.

Materias primas secundarias (reciclado de vidrio). El volver a usar vidrio en un proceso de elaboración, es algo común, se usa en mayor o menor grado dependiendo del tipo de producto a elaborar, se puede reciclar vidrio proveniente de

cualquier etapa del proceso de elaboración, como sobrantes, recortes o residuos, así como vidrio de desecho como es el de botellas.

Para poder reutilizar el vidrio es necesario eliminar de éste todos los contaminantes que pueda traer, para hacerlo se sigue el siguiente proceso.

Obtención. Hay empresas que reciclan su propio producto mientras que otras adquieren vidrio de desecho en general, generalmente separado por el color, lo que facilita y hace más barato el poderlo reciclar (Mata, 2004).

Limpieza y separación manual. Los envases de vidrio son revisados por personal de la empresa para separar de éste cualquier basura o impureza como papel, plásticos, piedras, metales, corchos, porcelana etc. después el vidrio es separado por colores (Mata, 2004).

Cribado vibratorio y quebrado. La masa de vidrio a reciclar se pasa por una criba en donde se detectan otras impurezas y se eliminan, ya sea por la operación mecánica o por la intervención de los operadores (las botellas con líquido se eliminan), en esta etapa también se quiebra la botella (Mata, 2004).

Separación magnética. El vidrio que sale se deposita en una banda en donde se aplica un campo magnético para eliminar cualquier metal (magnético) que haya sobrevivido a las etapas anteriores (Mata, 2004).

Separación con ventilador. En la misma banda transportadora, se tiene un ventilador al final para eliminar rastros de papel y otros materiales ligeros.

Lavado. El vidrio llega a un tambor con agua que sale a contracorriente, en tambor gira sobre su eje y una espirar en su centro, ayuda a mezclar bien el vidrio con el agua y a eliminar los bordes de los pedazos de vidrio, esta estructura también ayuda a transportar el vidrio a una banda metálica ancha (Mata, 2004).

Pepenado. El vidrio depositado en la banda es inspeccionado por trabajadores para retirar manualmente todos los objetos extraños que se detecten, incluso se pueden separar fragmentos de vidrio de otro color (Mata, 2004).

Molido. El material se mete a un molino de impacto para reducir el tamaño de las partículas a menos de una pulgada de diámetro, el material se saca del molino y se lleva a un levantador en una banda, donde se realiza otra inspección y retirado manual de impurezas (Mata, 2004).

Almacenamiento. El elevador entrega la carga de vidrio de reciclaje a una banda que lo lleva unas tolvas que alimentan al horno de fundición, en ocasiones, en esta banda se coloca personal para hacer una última inspección y eliminación de impurezas (Mata, 2004).

Todas las impurezas recolectadas en las diferentes etapas del proceso se eliminan

como residuos sólidos de manejo especial (Mata, 2004).

Impacto ambiental del reciclado de vidrio

Durante **todo el proceso** de preparación se genera una gran cantidad de residuos sólidos de manejo especial (sobre todo por el volumen) formados por toda la basura adicional que está presente en el vidrio como objetos metálicos, basura orgánica, maderas, papeles, corchos, porcelana, botellas con líquido etc.

Del **lavado** de vidrio se descargan aguas con restos de grasas, aceites partículas suspendidas y metales pesados (Mata, 2004).

Fusión de vidrio

Ya que se ha explicado el tipo de materias primas, su composición (en general) y su origen, se procede a preparar la carga del horno.

Preparación de la carga del horno. Las arenas y cenizas se reciben en la planta, se muelen para facilitar la fusión en el horno, posteriormente se almacenan en silos antes de utilizarse (CNMA, 1999).

Desde los silos de almacenamiento, se transfieren los polvos de las materias primas por un sistema de alimentación por gravedad a los equipos pesadores y mezcladores, en estos últimos, los materiales se dosifican y mezclan para formar una mezcla homogénea, ésta se traslada por medio de bandas transportadoras a un contenedor desde donde es depositada en el sistema de alimentación del horno (CNMA, 1999).

Como ya se explicó, la carga de vidrio de reciclaje, viene de una tolva que es alimentada por el tren de acondicionamiento de este material, la cantidad es de acuerdo al producto a obtener y puede variar según cada caso (CNMA, 1999).

Fusión y refinado. La carga entra al horno por el sistema de alimentación, todos los materiales se depositan en una masa de vidrio previamente fundida para ayudar a la fundición de éstos, el horno opera alrededor de los 1,500ºC, una vez que todos los materiales se han integrado a la masa de vidrio fundido, se mueven hacia la parte delantera del horno y luego al refinador, a través de la garganta de carga del horno (CNMA, 1999).

En el refinado la temperatura de operación es alrededor de 1,300ºC, se da tiempo para que el material repose, se iguale la temperatura en toda la masa de vidrio fundido y se eliminen burbujas y otras impurezas producidas en la fundición o atrapadas en ella, para ayudar este proceso se agregan los refinantes (CNMA, 1999).

La descripción anterior es general para todos los tipos de hornos utilizados, continuos o por lotes (si es el primer lote se hace la fundición de una parte de las

materias primas para luego introducir el resto en la masa fundida), dentro de la industria del vidrio se utilizan principalmente los siguientes tipos de hornos.

- *Horno de tanque.* Consiste en un tanque de gran tamaño más una estructura en donde se lleva a cabo la combustión, tienen una capacidad de hasta 2,000 toneladas (CNMA, 1999).

  Estos hornos, pueden ser encontrados en plantas que utilizan oxígeno (<90%) en vez de aire como comburente, en producciones por lotes de gran tamaño o continuas de menor capacidad (CE, 2000).

- *Horno regenerativo.* Son aquellos que en su diseño se incluyen dos cámaras que permiten la circulación de gases, en ellas hay material refractario con una gran área superficial, los gases de combustión se hacen pasar a través de ésta durante 20 minutos aproximadamente para calentar a la superficie, después el flujo de gases se invierte y el aire que entra se calienta con los refractarios calentados, mientras una cámara se "regenera" la otra calienta el aire de combustión, los hay de caldeo cruzado o directo (CNMA, 1999), (CE, 2000).

  Los hornos regenerativos pueden ser de muchos tipos, los utilizados en la industria del vidrio son principalmente los de tanque, son los muy usados en todo tipo de productos de vidrio y por lo general son de flujo continuo, usados para alimentar máquinas de formado, por lo general en grandes plantas de vidrio plano y hueco (CE, 2000).

  Tienen una buena eficiencia energética y mejor combustión, favorecida por el sistema de precalentamiento, emiten una cantidad relativamente menor de contaminantes a la atmosfera aunque la producción de NOx es mayor comparada con los otros hornos, la instalación de sistemas de depuración de vía seca y filtros casas de bolsas son comunes en ellos actualmente (CE, 2000).

- *Horno recuperativo.* Son aquellos que su diseño hace que los gases de combustión salientes se pongan en contracorriente con el aire de combustión, éstos últimos calientan una pared de ladrillo refractario y ésta calienta al aire (CNMA, 1999).

  Los hornos recuperativos pueden ser de muchos tipos, los utilizados en la industria del vidrio son principalmente los de tanque, llamados "Unit Melter" y por lo general son de flujo continuo, usados para alimentar máquinas de formado, son muy utilizados en plantas pequeñas o medianas principalmente, para todo tipo de productos de vidrio (CE, 2000), (CNMA, 1999).

  Requieren de menos temperatura de precalentamiento que los regenerativos (800ºC en vez de 1400ºC) y disminuyen significativamente las emisiones cuando son bien operados, son más baratos que los regenerativos, pero tienen una eficiencia energética menor (mayor consumo de energía), 30% menor capacidad

de fundido por unidad de área, una menor capacidad de proceso y mayores costos de mantenimiento que los regenerativos de tanque (CE, 2000), (CE, 2004).

- *Hornos de crisol.* Son aquellos en los que el material se funde en un vaso fabricado con material refractario y no hay contacto directo entre el vidrio fundido y el horno, generalmente la vida útil de un crisol es de 30 ciclos y se producen entre 18 a 21 toneladas de vidrio (CNMA, 1999), (CE, 2000).

  Por lo general se utilizan para producciones pequeñas y por lotes, son muy versátiles y compatibles con sistemas de recuperación de energía como los descritos y con sistemas de filtración pero sus emisiones son notablemente mayores (requieren de un sistema de control de éstas), el periodo de vida es relativamente corto y los refractarios se contaminan relativamente rápido con hollín y escorias (CE, 2000), (CNMA, 1999).

- *Hornos eléctricos.* Están constituidos por una cámara de revestimiento refractario soportada por un armazón de acero, los electrodos generalmente se instalan en la zona lateral aunque hay diseños que los tienen también arriba y abajo (en hornos más pequeños), se utilizan para fabricar fibra de vidrio textil y para lana de vidrio (ocasionalmente), fibra cerámica de vidrio, vidrios especiales, artísticos y artesanales por lotes, no son adecuados para grandes plantas (CE, 2004), (CE, 2000).

- *Hornos de fusión combinada.* Éstos son un hibrido entre los ya descritos, en ellos, por lo general la fuente principal de energía es un combustible fósil y la secundaria es energía eléctrica, en algunos casos es al revés, su uso no es tan común y su instalación depende de los costos de los combustibles y consideraciones especiales (CE, 2004).

- *Hornos de cubilote.* Se trata de un horno de refusión de eje vertical (Lucchesi, 1973), se utiliza en la fabricación de lana de roca, este se alimenta en por la parte superior en capas de materias primas seguidas por capas de combustible (coque), en sus emisiones hay una cantidad considerablemente mayor de CO comparado con los otros hornos ya que éste tiene una zona de reducción, lo mismo pasa con el H_2S que proveniente principalmente del coque usado (CE, 2004).

- *Hornos rotatorios.* Son aquellos que consisten en un cilindro montado sobre rodamientos que le permiten girar sobre su eje longitudinal, son usados principalmente para hacer fritas, pueden ser continuos o por lotes (CNMA, 1999).

- *Hornos especiales.* Son aquellos cuyo diseño busca maximizar algún aspecto de la producción o minimizar el impacto ambiental, los más comunes son los LoNOx y los Flex Melter, no se cuenta con información sobre su uso en el sector de vidrio comercial (CE, 2004).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FUSIÓN DE VIDRIO

Durante la **preparación de la carga del horno** se pueden generar polvos y partículas en el aire de los materiales molidos (contienen metales pesados) descritos previamente, también se generan algunos residuos sólidos por el derrame durante el mezclado y transporte de éstas, dado que las materias primas se manejan en seco, la aparición de éstas en descargas de agua es incidental (CNMA, 1999).

La etapa de **fusión y refinado** es la que emite la mayor cantidad de contaminantes a la atmósfera, siendo tanto gases como partículas, según el tipo de horno, el combustible empleado y las materias primas utilizadas.

El material particulado sale del horno debido a que los gases emitidos en éste ayudan a volatilizar el material añadido (CNMA, 1999), estas partículas contienen elementos químicos y compuestos de éstos como el Ce, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Zr, Hg, Ti, Se, V ente otros (NPI, 2004), (CE, 2000) según las materias primas que se empleen, para vidrios especiales el Pb, As y el B (Fundación Labein, 2005), son contaminantes importantes, otra fuente de metales es el combustible utilizado, éstos pueden variar según el empleado (CNMA, 1999).

Los gases producidos son el CO_2 proveniente del combustible y de la descomposición térmica de las materias primas como los carbonatos, como el $CaCO_3.MgCO_3$, $CaCO_3$, Na_2CO_3, o el $BaCO_3$ (CNMA, 1999), el CO se forma si la combustión es incompleta, proviene del combustible y en hornos bien operados se emite en pequeñas cantidades (NPI, 2004), en hornos de cubilote la emisión de CO es considerablemente mayor.

Los NOx tienen dos orígenes, el térmico formado por las condiciones de la fundición, donde reacciona el oxígeno con el nitrógeno directamente, muy sensible a la temperatura, y los formados por la presencia de nitrógeno en las materias primas y en los combustibles (USEPA, 1995), (Fundación Labein, 2005), (CE, 2004).

Los óxidos de azufre se forman a partir del contenido de éste en el combustible principalmente y de manera secundaria en las materias primas, por las condiciones en las que se opera estos hornos prácticamente todo el nitrógeno y azufre generan sus correspondientes óxidos (Fundación Labein, 2005).

Gases ácidos como el HF y el HCl se generan también debido a impurezas presentes en la materia prima, el HF y fluoruros son contaminantes importantes en la fabricación de vidrio opal y en el “vidrio” para usado para vitrificar ceras y porcelanas, así como para enlozar productos de hierro y acero, llamado “fritas” (Fundación Labein, 2005), junto con estos gases también se generan otros fluoruros y cloruros (CNMA, 1999), el H_2S se produce en hornos de cubilote debido a las zonas de reducción presentes en éste (CE, 2004).

Los compuestos derivados de la combustión incompleta del combustible también se

producen y son muy variados, obviamente dependen del tipo que se use, por poner un ejemplo, al quemar del gas natural se pueden emitir metano, n-butano, isómeros de pentano, formaldehido, n-pentano, propano, benceno, tolueno, ciclohexano, isómeros de hexano(USEPA, 2005).

Los residuos líquidos de esta etapa pueden ser sales disueltas en purgas o en pérdidas, estas pueden contener metales pesados como el Ce, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Zr, Hg, Ti, Se, V y B (CE, 2000).

Los residuos sólidos provenientes de esta etapa son principalmente las escorias retiradas en el horno de refinado, la composición puede variar según el tipo de vidrio a fabricar pero por lo general existen en su composición, óxidos de magnesio y sulfato de sodio, así como metales pesados y compuestos de ellos como el Ce, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Hg, Se, V (CNMA, 1999).

Otro residuo sólido ocasional lo constituyen los ladrillos refractarios que son retirados del horno y son reemplazados por otros, éstos contienen contaminantes impregnados como restos de fundición, hollín y sales, contienen metales pesados como los descritos anteriormente, aproximadamente cada 10 años se realiza esta sustitución en los hornos utilizados para fundir vidrio. Los crisoles se reemplazan más seguido (según el ritmo de producción) y también están impregnados de restos de vidrio, restos de fundición y sales con metales pesados (CNMA, 1999).

Una vez que el vidrio ha sido fundido y refinado, se pasa el material a la etapa de "conformado" la cual varía según el tipo de vidrio a fabricar, en ocasiones hay residuos que se reenvían al horno de fusión, en las siguientes secciones se explicará dicha etapa y otras con las características propias de cada proceso.

FABRICACIÓN DE VIDRIO PLANO, LISO Y LABRADO

Una vez que el vidrio (como material) ha sido fundido y refinado, se inicia toda una serie de operaciones que lo transforman en diversos tipos de piezas, la primera es conocida como conformado, para el caso de la industria automotriz, la mayoría de los productos son pertenecientes al sector de vidrio plano.

Este sector engloba a toda industria que tenga un proceso de elaboración de vidrio en donde el producto terminado consista en láminas de vidrio, ya sea lisa o con dibujos o relieves de algún tipo (SEMARNAT, 2007), en esta sección se continuará con las operaciones y etapas específicas para lograr la manufactura de este tipo de productos, partiendo de la operación de fundición y refinado que es común para todos los subsectores.

Conformado. Son las etapas para empezar a darle la forma y características al producto final, para el caso del vidrio plano, básicamente se emplean dos técnicas, las cuales son:

- Flotación. El vidrio se somete a una atmosfera controlada (N_2/H_2) (Stokes, 1998)

y se le mantiene a 1000ºC para asegurar que su superficie sea plana, libre de irregularidades, posteriormente se vierte sobre una cama de estaño fundido que al formar superficies “perfectamente planas” le transfiere esta propiedad al vidrio, mientras la masa de vidrio avanza sobre el estaño fundido, se va enfriando, cuando alcanza una temperatura de 600ºC, momento en el cual tiene la consistencia suficiente para no deformarse ni marcarse, entonces se retira de la cama de estaño y se pasa a una cinta transportadora, toda la máquina se enfría con agua (CNMA, 1999), los espesores estándar que se pueden obtener están entre 2 y 22 mm, espesores delgados (<6mm) se consiguen estirando el vidrio que flota hasta que se enfría lo suficiente para no contraerse (Stokes, 1998).

- Rodillos. El vidrio fundido que sale del refinado, se hace pasar por unos rodillos formadores enfriados por agua, formando una placa plana de este material, esta placa es estirada hacia abajo sobre otros rodillos más pequeños, también enfriados por agua, conformando la placa a las dimensiones requeridas por las especificaciones (SEMARNAT, 2007).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE VIDRIO PLANO, LISO Y LABRADO

Los contaminantes emitidos a la atmósfera en esta etapa incluyen vapores de estaño (Sn), de HCl y HF. Los residuos líquidos pueden contener residuos de grasas, lubricantes y aceites debido al contacto del agua de con estas sustancias usadas en las máquinas. En esta etapa no se esperan residuos sólidos (CNMA, 1999).

OTRAS OPERACIONES Y TRATAMIENTOS DE VIDRIO E IMPACTO AMBIENTAL

Una vez que producto base de vidrio ha sido elaborado (vidrio plano para este caso), este se puede someter a una serie de tratamientos y operaciones para terminar de darle las características y propiedades, dependiendo de lo que se busca se puede optar por diferentes operaciones y tratamientos en diferente orden dentro de los límites que imponen las características del material y la forma de aplicarlos, en esta sección se describen los principales.

Nota: puesto que la descripción de cada tratamiento es breve, se describe el impacto ambiental de manera inmediata después de la descripción en sí de cada una.

Recocido. El producto calienta de nuevo para liberar tensiones internas provocadas por el rápido y no homogéneo enfriamiento del material en la etapa anterior, la operación se lleva a cabo aproximadamente a 500ºC durante 60 a 90 minutos y es enfriada lentamente (CNMA, 1999).

El recosido es usado prácticamente en todos los productos de vidrio plano y hueco, justo después del conformado ya que el vidrio sin recocer es sumamente frágil y difícil de manejar.

En esta etapa los contaminantes emitidos a la atmósfera son los gases de combustión provenientes del combustible utilizado, no se esperan emisiones al agua o al suelo en una operación normal (CNMA, 1999).

Corte. Una operación necesaria en muchos casos ya que es muy difícil que se obtengan las dimensiones del producto directamente del conformado, se lleva a cabo con sierras especiales hechas de materiales muy duros como el carburo de tungsteno (Stokes, 1998).

Para el vidrio plano generalmente hay un corte principal después de que la placa ha quedado lista, éste es el inicio de la confección de un producto en particular, otros cortes posteriores a la pieza pueden ser necesarios, para el caso de vidrio hueco generalmente no es necesario (Stokes, 1998).

En esta etapa pueden producirse material particulado (muy escaso) y residuos sólidos de vidrio.

Maquinado. Son las operaciones mecánicas para darle la apariencia deseada al vidrio, como el grabado, (con arena o malla de seda), hacer agujeros, muescas, recortes, otros acabados de borde, biselado y pulido entre otros.

Se puede aplicar tanto a productos de vidrio plano como hueco, para hacerlo es necesario al menos que el vidrio este recosido, se tiene que hacer antes del templado o del endurecimiento térmico ya que los vidrios sometidos a estos tratamientos son más difíciles de trabajar, también se hace después del endurecimiento por tratamiento superficial ya que éstos pueden facilitarlo (Stokes, 1998) .

En esta etapa puede haber emisión de polvos a la atmósfera y residuos sólidos de vidrio (CNMA, 1999).

Templado y curveado. La placa de vidrio, se mete a un horno de templado en donde calienta hasta la temperatura de transición vítrea del material (entre 570 y 720ºC generalmente), si es necesario curvearlo se hace mientras está a esta temperatura en hornos adaptados para hacerlo (ASTM-C1464-06, 2010), después el material se enfría rápidamente para crear una diferencia de temperaturas entre la superficie del vidrio y el interior de la placa (Pfaender, 1996).

Los hornos de templado y curveado son verticales (casi en desuso) y los horizontales, éstos pueden ser de convección (para vidrios de baja emisividad son muy usados), eléctricos (por radiación emitida por resistencias eléctricas), de convección forzada (aire caliente impulsado con ventiladores) y mixtos (Jalkanen, 2008), (Pfaender, 1996).

El templado da muchas propiedades al vidrio, aumenta entre 4 y 6 veces la resistencia a la flexión y la resistencia a la ruptura térmica aumenta hasta un gradiente de 240 a 300ºC entre las dos caras de la placa (Stokes, 1998), para el caso de los vidrios de bajas emisiones (Low-E) aparte de mejorar las propiedades mecánicas, también disminuye el coeficiente de transferencia de calor, lo que los hace mejores aislantes (Jalkanen, 2008). También se hace para hacer que el vidrio

sea más seguro, al hacerlo más rígido y resistente mecánicamente, también hace que se rompa en pedazos pequeños mucho menos peligrosos (Pfaender, 1996).

El templado se aplica por lo general en piezas planas de vidrio plano recosido, el curveado es propio de éstas también.

Los vidrios aislantes de baja emisividad, los vidrios de anuncios, estructuras de vidrio sin marco (puertas de vidrio) y los usados en hornos de cocina se fabrican de esta manera (Stokes, 1998).

Las emisiones en esta etapa son los gases de combustión, pueden variar según el combustible utilizado, si el horno es eléctrico no habrá emisiones, al menos en la planta donde se realice el templado.

Reforzado térmico. Es una etapa parecida al templado, pero el enfriamiento no es tan brusco, esta técnica es una intermedia entre el recosido (calentamiento con enfriamiento lento) y el templado (calentamiento con enfriado rápido), produce vidrios más resistentes aunque no tanto como los templados (Pfaender, 1996).

El reforzado térmico se usa en la producción de algunos vidrios requeridos por la industria automotriz, las emisiones de esta etapa son iguales a los de la de templado.

Endurecimiento químico. La placa u objeto de vidrio es sumergido en un baño de sales (generalmente KNO_3) a 450ºC aproximadamente, los iones de sodio es reemplazado por iones de potasio, el material mejora sus propiedades, incrementado su resistencia mecánica, siendo esta entre 6 a 8 veces la del material original, si se rompe forma grandes trozos con filo pero es posible cortarlo y maquinarlo después del tratamiento, cuando la superficie es rasgada pierde las propiedades que ganó con el tratamiento (Stokes, 1998).

Este tratamiento generalmente se usa con vidrio hueco o plano recosido, aunque es posible aplicarlo a vidrios con otros tratamientos o procesos para crear productos especiales, estos tratamiento se usan en el proceso de elaboración de pabellones de aviones militares (Stokes, 1998).

Las emisiones en esta etapa son los gases de combustión, pueden variar según el combustible utilizado, si el horno es eléctrico no habrá emisiones, al menos en la planta donde se realice el templado, pueden generarse también residuos sólidos de la sal fundida (Stokes, 1998).

Pulido químico. La pieza de vidrio se calienta a 500ºC, posteriormente se ponen en contacto con vapores de un agente químico que puede ser $SnCl_4$, $SnCl_4.5H_2O$ o un compuesto órganometálico de este metal, en la superficie caliente de vidrio se forma una capa de SnO_2, el grosor se controla con la cantidad de gas, siendo ésta entre 29 y 40A, posteriormente, las botellas se dejan enfriar y cuando están a 100ºC aproximadamente, se exponen a un vapor de un compuesto orgánico (como el ácido oleico) que ayuda a fijar la capa de SnO_2 al vidrio (Stokes, 1998).

Se aplica generalmente a botellas de vidrio recosido para ayudar a hacerlas más lisas y disminuir la fricción entre ellas, también mejora la dureza de la superficie del vidrio (Stokes, 1998).

Las emisiones en esta etapa son los vapores de HCl que se forman al degradarse los compuestos utilizados y los restos de éstos, los gases de combustión, pueden variar según el combustible utilizado, si el horno es eléctrico no habrá emisiones, al menos en la planta donde se realice el templado (Stokes, 1998).

Bombardeo con iones. Es una de las técnicas más recientes, utilizadas para crear capas muy delgadas en superficies, la pieza de vidrio se introduce en una cámara de bombardeo, se hace vacío dentro de ella, se inyecta argón en la cámara (presión variable según el caso), dos magnetos se activan en la parte superior, estos están en el interior de un tubo que en su superficie contiene el material a depositar en el vidrio (material objetivo), los magnetos se activan y se le hace pasar una corriente eléctrica de alto voltaje a la superficie del material objetivo, los átomos cercanos de argón se ionizan y forman un plasma, los electrones golpean a otros átomos de argón creando iones Ar^+ (y mas electrones), los iones Ar^+ se proyectan hacia la superficie del material objetivo debido al campo magnético, el bombardeo causa que los átomos de este material se proyecten y condensen en la superficie del vidrio que está en una base móvil en la parte inferior (Heuraus, 2011).

Esta técnica se utiliza para formar capas muy finas de un gran número de sustancias que le confieren propiedades muy particulares al vidrio, algunas de las sustancias utilizadas para formar las capas de recubrimiento son Ag, Al, Au, Bi, Cr, In, Sn, Mo, Ti, acero, Zn aleaciones y otros compuestos de los metales anteriores (Heuraus, 2011).

Se aplica para fabricar vidrios de alta tecnología con recubrimientos como: los reflejantes que requieren de Ag, semiconductores con Si puro amorfo, electro ópticos que se opacan al recibir la luz hechos con WO_3/ITO si se combina con una capa semiconductora se fabrica el vidrio inteligente que cambia de color al recibir la luz, anti reflectantes con SiO_2 y TiO_2, hidrófilo con TiO_2, hidrófobo con CF_3 entre otras (CPIV, 2003).

Por las características de la técnica no se generan contaminantes.

Laminado. Consiste en intercalar capas de diferentes materiales para formar un solo producto, en la actualidad se usan hojas polímeros entre capas de material de vidrio, cada capa puede tener características diferentes (Vidresif, 2007).

Las capas “principales” de material suelen ser de vidrio y de polímeros, entre ellas se intercalan capas otros materiales que favorecen la unión, cada capa añadida puede tener grosores diferentes y puede aportar propiedades diferentes al producto final, como resistencia mecánica, al fuego, aislamiento térmico, acústico, condiciones de seguridad en caso de impactos o ruptura entre otros (Vidresif, 2007).

Los vidrios que se usan para laminar, son vidrios planos que pueden tener prácticamente cualquier composición como los comerciales o especiales y haber recibido otros tratamientos previos como el recocido, templado, termo endurecido y/o tratamientos superficiales, con propiedades físicas diversas como color, resistencia al calor, a la presión a la flexión entre otras.

Los plásticos que se usan para laminar suelen ser poli acrilatos, policarbonatos, y poliésteres aunque el número de éstos tiende a aumentar con el avance de la ciencia pudiendo ser también de diferentes tipos y propiedades físicas diversas como color, resistencia al calor, a la presión a la flexión etc.

Los materiales que se usan para las capas intermedias suelen ser de poli(vinil butirato) (PVB) y etil vinil acetato (EVA), poliuretanos termoplásticos (TPU), resinas curadas por catalizador, calor o por luz ultravioleta y combinaciones (TPU/EVA, PVB/TPU), estas últimas se recomiendan cuando se van a laminar superficies que no son lisas, para asegurar que no se dejan puntos de alguna superficie sin ser tocados por la capa intermedia. La función general de las capas intermedias es facilitar la unión de las capas principales y darle mejores propiedades al producto (Peerlings, 2006), (Niwa, 2004), (Vidresif, 2007).

Los procesos de laminado pueden variar según el número de capas y el tipo de materiales a utilizar, para describirlos, se tomará el ejemplo del laminado de un vidrio de composición comercial, flotado, recocido, templado y curvo, con policarbonato como capa “principal” intermedia para el proceso de laminación con capas intermedias sólidas.

- *Desengrasado.* De ser necesario, se eliminan restos de grasas y aceites de las superficies usando solventes orgánicos, los más usados son el 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y el benceno (BGMC, 1999).

  En esta etapa las emisiones a la atmósfera pueden incluir vapores de los solventes utilizados (CNMA, 1999), las emisiones líquidas pueden incluir sale agua cargada con grasas, metales pesados (presentes en las grasas) y residuos de solventes orgánicos (Interempresas, 2003).

- *Adición de capas.* A la primera capa de material, (vidrio), se le coloca una película de intercalado de un tipo de TPU, después, sobre ésta, se coloca la primera capa de un policarbonato, esta operación se repite para añadir todas las capas principales y las de intercalado (en total 3 capas de vidrio, por dos de policarbonato, con las respectivas capas de intercalado, V/PC/V/PC/V) (Niwa, 2004).

  En esta etapa no se esperan contaminantes.

- *Horneado.* Las 9 capas se introducen a un horno para eliminar el aire intermedio,

se opera aproximadamente a 70ºC, la capa de intercalado cambia químicamente, el tiempo varía en función del grueso de las capas (Niwa, 2004), (Vidresif, 2007).

En esta etapa los contaminantes emitidos a la atmósfera son los gases de combustión provenientes del combustible utilizado, no se esperan emisiones al agua o al suelo en una operación normal (CNMA, 1999).

- *Protección de la pieza.* A la pieza se le protege antes de entrar a una autoclave, sobre todo de los cantos para impedir que gases entren a la pieza (Vidresif, 2007). No se esperan contaminantes.

- *Cocido.* La pieza se introduce a una autoclave que usualmente opera entre 135 y 150ºC y entre 12 a 14Kg/cm^2 con vapor para lograr una adhesión adecuada entre las capas del material (Vidresif, 2007). En esta etapa no se espera la generación directa de contaminantes.

Si el número de capas es grande, se puede hacer el trabajo por etapas, con el procedimiento anterior se pueden obtener productos como parabrisas para autos, parabrisas de alta resistencia, otros vidrios para construcción de estructuras o de modelos de vidrio (Stokes, 1998).

De igual manera, se tomará el ejemplo del laminado de dos capas de vidrio con resina de polimerización por UV para el proceso de laminación con capas intermedias de resina.

- *Desengrasado.* De ser necesario, se eliminan restos de grasas y aceites de las superficies usando solventes orgánicos, los más usados son el 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y el benceno (BGMC, 1999).

  En esta etapa las emisiones a la atmósfera pueden incluir vapores de los solventes utilizados (CNMA, 1999), las emisiones líquidas pueden incluir sale agua cargada con grasas, metales pesados (presentes en las grasas) y residuos de solventes orgánicos (Interempresas, 2003).

- *Encintado.* A la primera pieza de vidrio se le coloca una cinta adhesiva de doble cara en el perímetro, ésta debe de ser compatible con el tipo de resina a utilizarse y el espesor que ésta ocupará (Vidresif, 2007). No se esperan contaminantes.

- *Prensado.* Se coloca la otra pieza de vidrio y se prensa con la primera para delimitar el espacio a rellenar con resina, se cuida de dejar un espacio para poderla verter (Vidresif, 2007). No se esperan contaminantes.

- *Vertido.* La resina se introduce en el espacio formado entre la cinta adhesiva y las piezas de vidrio (Vidresif, 2007). No se esperan contaminantes.

- *Homogenizado.* Cuando así lo amerita el caso, la pieza completa se mueve para ayudar a que el material cubra toda la superficie de manera homogénea, esta operación ayuda a eliminar el aire atrapado, se añade un poco de resina en el espacio dejado y se cierra la abertura de vaciado (Vidresif, 2007).

- *Curado.* La pieza se lleva una cámara cerrada con lámparas de UV y se deja el tiempo necesario para que la resina se endurezca, éste depende del tipo de resina y de las propiedades ópticas de los vidrios de las caras, un tiempo razonable es de 15 a 20 minutos (Vidresif, 2007). No se esperan contaminantes.

Los vidrios de aislamiento térmico y/o acústico son los principales productos hechos con esta técnica.

Pintado. Consiste en agregar capas de pintura de formas muy variadas, dependiendo del producto, además de su función decorativa, también pueden tener fines de protección (CNMA, 1999).

Del **pintado** se pueden desprender polvos, aerosoles, vapores de los solventes, el riesgo aumenta si se realiza atomizando la pintura al aplicarla, algunos de los solventes utilizados en pinturas pueden incluir el benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Los pigmentos de las pinturas están hechos a base de metales como el Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo) y Fe, también los hay de origen orgánico como el negro de humo, entre otros (CNMA, 1998).

FABRICACIÓN DE ESPEJOS

Los espejos son una parte importante en la fabricación de vehículos, pues permiten al conductor de una manera simple y barata, poder observar a los lados y hacia atrás sin dejar de ver al frente, estas autopartes se fabrican partiendo la placa de vidrio transparente que se somete a un proceso para depositar diversas capas de materiales en una cara de la placa para lograr la superficie reflejante y protegerla, el proceso es el siguiente (Stokes, 1998).

Desengrasado. De ser necesario, se eliminan restos de grasas y aceites de las superficies usando solventes orgánicos, los más usados son el 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y el benceno (BGMC, 1999).

Lavado. La placa de vidrio se lleva una máquina que rocía una solución de agua y oxido de cerio IV (CeO_2), mientras que unos cepillos circulares trabajan sobre la superficie a recubrir para eliminar cualquier contaminante presente en ella, el lavado necesita de aproximadamente de un minuto, la solución se recicla (Stokes, 1998).

Enjuague. Se limpia la superficie aplicando agua desmineralizada, caliente y atomizada a presión sobre la superficie, esto para que no haya interferencias con los recubrimientos a depositar (Stokes, 1998).

Estañado. Se proyecta una capa de estaño líquido (muy delgada, transparente) mediante atomizadores (p.f. 505K), para facilitar el anclaje de la plata. Si se usa vidrio flotado este paso puede omitirse ya que parte de este metal queda adherido a una superficie del vidrio (Stokes, 1998).

Platinado metálico. Para depositar la plata, una máquina mezcla, justo antes de aplicar, dos soluciones, una contiene $AgNO_3$ con NH_4OH principalmente y la otra un agente HNO_3 con un azúcar (agente reductor), esto para que la depositación de la plata metálica ocurra sobre la superficie del vidrio con estaño, mientras se aplica por atomizado la solución se empieza a ver la formación de la superficie reflejante.

Enjuague. Una vez acabado el platinado, se limpia la superficie con agua desmineralizada, la solución recogida por lo general se recicla.

Deposición de Cu. Para proteger la capa de plata, se adiciona una capa protectora de cobre, mediante deposición química (Stokes, 1998), existen varias formas de lograr esta capa, una de ellas es con una solución con NaOH, sulfato de cobre, sulfato de hidroxilamina, generando una capa de Cu(OH) (Slotys, 1995).

Enjuague y secado. Se lava la superficie con agua desmineralizada para eliminar los rastros de la solución y se lleva la placa a una secadora de plancha que opera a 71ºC para eliminar todo rastro de agua, la plancha esta lista aproximadamente en 75 segundos.

Pintado (anticorrosivo). La placa se lleva a una “cortina de baño” que deposita una primera capa de pintura anticorrosiva sobre la capa de cobre anterior (Stokes, 1998).

1er Secado. Para secar la pintura, la placa se lleva a otro horno que opera a 99ºC, saliendo de éste en aproximadamente 105 segundos.

Pintado (protección general). Se aplica una segunda capa de pintura que sirve para proteger a todas las capas anteriores, es mecánicamente más fuerte y resistente a la humedad.

2do Secado. Para secar esta capa, la placa se lleva a otro horno que opera a 118ºC y se queda ahí aproximadamente 210 segundos (Stokes, 1998).

Baño ácido. La placa se somete a un baño de ácido diluido para eliminar todo rastro de metal.

Enjuague. Se lava la superficie con agua desmineralizada para eliminar todo resto de materiales en ella (restos ácidos, partículas).

Inspección. El producto se lleva a un área en donde es levantado y puesto en vertical, delante de lámparas graduadas para inspeccionarlo visualmente, los defectos se marcan y si es posible usar la pieza a pesar de ellos, ésta se utiliza, si no, la pieza es rechazada.

Corte. Dependiendo del tipo de espejo a confeccionar (cuadrado, rectangular, circular ovalado, grande, pequeño etc.), la pieza madre se corta con una cierra especial de carburo de tungsteno, los operadores con pinzas se encargan de separar las partes y de desechar los recortes innecesarios.

Acabado. Si el producto así lo requiere, se lleva a una sección para que se le hagan acabados como el biselado y el pulido, realizado con la ayuda de una solución de CeO_2.

Empaque. Los espejos listos se empacan y se envían a los clientes, ellos son los que terminan de elaborar el producto, añadiendo el marco, decoraciones, etc.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE ESPEJOS

Del **desengrasado** se esperan emisiones a la atmósfera pueden incluir vapores de los solventes utilizados como el 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, benceno entre otros (CNMA, 1999), las emisiones líquidas pueden incluir sale agua cargada con grasas, partículas, metales pesados (presentes en las grasas) y residuos de solventes orgánicos (Interempresas, 2003).

Del **lavado** las emisiones a la atmósfera son prácticamente nulas, los residuos sólidos pueden incluir vidrio y CeO_2 purgados de las máquinas y extraídos durante el mantenimiento (Stokes, 1998).

Del **enjuague** las emisiones a la atmósfera son prácticamente nulas, las emisiones líquidas incluyen restos de CeO_2 e impurezas de vidrio, restos de sales, provenientes de impurezas y el vidrio, los residuos sólidos pueden incluir residuos de vidrio y CeO_2 en las maquinas, sacados generalmente durante el mantenimiento (Stokes, 1998).

Del **estañado** no se esperan emisiones significativas de estaño a la atmósfera, parte del material puede quedar como residuo en las máquinas y pasar al agua durante el mantenimiento (Stokes, 1998).

Del **platinado** no se esperan emisiones significativas a la atmósfera, la solución se envía a un sistema de purificación para recuperar la plata y regenerar los reactivos, parte del material puede quedar como residuo en las máquinas y pasar al agua durante el mantenimiento (Stokes, 1998).

Del **enjuague** (del platinado) En esta etapa las emisiones a la atmósfera son prácticamente nulas, las emisiones liquidas incluyen restos de plata y de los otros reactivos (Stokes, 1998).

La reacción de **deposición química de cobre** genera como subproducto el gas N_2O, los residuos líquidos contienen sulfato de sodio en solución, no se esperan residuos sólidos mas allá de restos de Cu(OH) depositado en la máquina (Slotys, 1995).

Del **enjuague y secado** posteriores las emisiones a la atmósfera pueden incluir partículas suspendidas del combustible, productos de la combustión incompleta del combustible y gases de combustión cuya composición dependerá del tipo de combustible utilizado (NPI, 2004). Las emisiones líquidas incluyen restos de la deposición de Cu (Slotys, 1995).

Del **pintado anticorrosivo** las emisiones a la atmósfera pueden incluir vapores del solvente de la pintura, los residuos líquidos pueden incluir restos de pintura.

Del **primer y segundo secado** las emisiones a la atmósfera pueden incluir partículas suspendidas, productos de la combustión incompleta y gases de combustión cuya composición dependerá del tipo de combustible utilizado (Stokes, 1998) no se esperan emisiones líquidas o sólidas.

Del **pintado de protección general** las emisiones a la atmósfera pueden incluir vapores del solvente de la pintura, los residuos líquidos pueden incluir restos de pintura.

Del **baño ácido** no se esperan emisiones significativas al aire, los residuos líquidos incluyen los compuestos de la solución ácida principalmente, no se esperan emisiones sólidas. Del **enjuague** correspondiente los residuos esperados en esta etapa son los mismos que en la etapa anterior pero en menor concentración.

Durante la **inspección** se pueden detectar piezas defectuosas que se rechacen. Del **corte** de la placa se pueden generar recortes de desecho de espejo, no se esperan emisiones atmosféricas significativas ni emisiones líquidas.

En la etapa de **acabado** las emisiones a la atmósfera son prácticamente nulas, las emisiones liquidas incluyen restos de CeO_2 e impurezas de vidrio, los residuos sólidos pueden incluir residuos de vidrio y CeO_2 en las maquinas durante el mantenimiento (Stokes, 1998). Durante el **empaque** se pueden generar desechos de material de embalaje.

FABRICACIÓN DE OTROS PRODUCTOS DE FIBRA DE VIDRIO PARA LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

Dentro de la industria automotriz, existen una serie de accesorios y autopartes que incluyen en su fabricación a la fibra de vidrio, que por lo general, refuerza a otros materiales poliméricos, algunas de las partes hechas así incluyen estribos, colas de pato, cofres, parrillas, extensiones, defensas, viseras, tapas de motor, charolas, láminas, otras partes estructurales automotrices, entre muchas otras.

Para hacer la fibra de vidrio incluida en estas partes, se requiere primero fundir el vidrio (proceso ya descrito) y luego hacer propiamente la fibra, para fabricar éstas existen varios procesos, según el tipo de fibra que se requiera, en esta sección se mostrará un esquema de proceso para fabricar las fibras comerciales reforzadas con polímero, ya que son las utilizadas para textiles y en el formado de piezas

automotrices, posteriormente se describirá el proceso de pultrusión y el de adición de capas de refuerzo como ejemplos clásicos de fabricación de autopartes, otros procesos como, transferencia de resina, moldeado por vacío, termocompresión, laminación continua (poco usado para autopartes), por inyección, RIM (Reaction Inyection Moulding), están también presentes en la industria de materiales compuestos que elabora autopartes y otros muchos productos para la industria de la construcción, electrónica, electrodomésticos, deportivas, aeronáutica, marítima, entre otras (Valdez-Perez, 2003).

Fabricación de la fibra de vidrio

Formación. Se hace básicamente por el proceso de “atenuación de flama”, en éste el vidrio fundido y refinado se vierte en un “espinerette”, al vidrio se le permite fluir por gravedad a través de los orificios de éste, una flama o corriente de gas caliente es usada para reblandecer y estirar las fibras (NPI, 2004). La corriente de gas puede consistir en gases de combustión, vapor o aire caliente (SEMARNAT, 2007).

Cuando es necesaria una alta calidad en el material, en lugar de usar vidrio directo del horno de refinado, se funden en un horno eléctrico, pellets de vidrio de 15mm de diámetro previamente escogidos, éstos se hacen en máquinas formadoras de pellets especiales (Stokes, 1998).

Cardado. Se toman varios filamentos y se tuercen juntos para formar un hilo primario, conforme avanzan, se les agrega un apresto (mezcla de un agente de crecimiento y una resina) que mejora su resistencia no se rompa y mejora las propiedades del producto final (Stokes, 1998).

Embobinado. El hilo primario se enrolla en un mandril que gira, es posible hacer varios mandriles a la vez con hilos primarios de diferentes grosores, la producción es relativamente rápida, pudiendo hacerse hasta 2 millas por hora de proceso (Stokes, 1998).

Secado. El mandril se lleva a un horno de secado con la finalidad de volatilizar al agente de crecimiento, que para esta etapa ha cumplido su función (Stokes, 1998).

Curado. Posteriormente el mandril se pasa a otro horno en donde se eleva la temperatura para curar la resina absorbida en la fibra, lo que hace a los hilos más resistentes (Stokes, 1998).

Hilado. Se forman pequeños grupos de hilos primarios que son torcidos para formar un hilo de mayor diámetro y resistencia, la cantidad de éstos y el “grado” de torcido puede variar según se requiera, nuevamente los hilos listos se envuelven en un mandril y se almacenan (Stokes, 1998).

Tejido. Ya que se tienen los hilos, se pueden hacer con ellos telas de este material, mismas que pueden utilizar como materias primas para otros productos de vidrio.

Impacto ambiental de la fabricación de la fibra de vidrio

Durante la etapa de **formación**, las emisiones a la atmósfera pueden incluir vapores de gases ácidos como el HF y HCl provenientes del vidrio fundido, gases de combustión provenientes de la flama que ayuda a formar las fibras, cuya composición será según el tipo de combustible a usar (CE, 2000).

En el **cardado** las emisiones a la atmósfera pueden incluir vapores de los solventes utilizados (NPI, 2004), las emisiones líquidas y sólidas pueden incluir restos de vidrio durante las etapas de mantenimiento (Stokes, 1998).

En el **embobinado** no se esperan emisiones a la atmosfera significativas, las emisiones líquidas y sólidas pueden incluir restos de vidrio durante las etapas de mantenimiento (Stokes, 1998).

Durante el **secado y el curado** las emisiones a la atmósfera pueden incluir partículas suspendidas, productos de la combustión incompleta y gases de combustión cuya composición dependerá del tipo de combustible utilizado (NPI, 2004). Las emisiones líquidas y sólidas pueden incluir restos de vidrio, la mayor parte de ellos sacado durante las etapas de mantenimiento (Stokes, 1998).

En el **hilado** no se esperan emisiones a la atmosfera significativas, las emisiones líquidas y sólidas pueden incluir restos de vidrio, la mayor parte de ellos sacados durante las etapas de mantenimiento (Stokes, 1998).

Pultrusión

Este proceso es una de las formas en las que se fabrican diversas piezas de fibra de vidrio a partir de las fibras de vidrio obtenidas, muchas empresas compran los carretes o bobinas del material ya fabricado mientras que algunas son integradas, es decir, realizan varios procesos en una misma instalación, como puede ser la fusión de vidrio (reciclado y/o virgen), la fabricación de las fibras y la manufactura de piezas hechas con fibras de vidrio, a continuación se describe de forma general el proceso para hacer piezas de fibra de vidrio (Valdez-Perez, 2003).

Materias primas. Se utilizan bobinas de fibra de vidrio que contienen los aprestos necesarios para el trabajo a realizar, son conocidas como vagueaciones o “rovings” en inglés, además, se utilizan otras bobinas de tejido de fibra de vidrio que es más grueso y sirve para cubrir y reforzar al primero, conocido como estera o “mat”· en inglés. Las bobinas de estos materiales se colocan en una máquina que realizará todo el trabajo (Valdez-Perez, 2003).

Alineación de fibras. Los hilos de las bobinas de vagueaciones y esteras puestas en carretes de diferentes tamaños, se introducen a una guía que los alinea y prepara para el resto del proceso (Valdez-Perez, 2003).

Adición de resina. Cuando es necesario, las fibras, son impregnadas con una resina,

según el producto a fabricar, para conferirle mejores propiedades al producto, esta etapa es indispensable para formar materiales compuestos de fibra de vidrio y otros, como los descritos en la fabricación de partes plásticas (Valdez-Perez, 2003).

Adición de material de recubrimiento. Igual que la etapa anterior, de ser necesario, se adiciona una capa de un material que recubrirá la pieza, éste puede ser otra resina, materiales elastoméricos, termorígidos, otro tipo de fibra de vidrio, entre otros muchos.

Preformado. El material entra a una sección que empieza a darle la forma a la pieza, al mismo tiempo que continua siendo jalado hacia las siguientes etapas, (Valdez-Perez, 2003).

Formado. Después, el material entra a un "dado" en donde se aplica calor, esta sección le termina de dar la forma a la pieza y además la cura, permitiendo que las resinas y otros aprestos se endurezcan (Valdez-Perez, 2003).

Sistema reciprocante de jalado. Después del dado de formación, se encuentra el sistema que hace que el material avance, compuesto de un par de prensas que toman el material, lo jalan de atrás hacia delante, lo sueltan y regresan para repetir la operación alternándose (mientras una esta jalando, la otra está regresando) (Valdez-Perez, 2003).

Cortado. La pieza se corta a la longitud necesaria, según el caso (Valdez-Perez, 2003).

Impacto ambiental de la pultrusión

Este proceso es realizado en continuo en una máquina que hace todo el trabajo, por el tipo de fibras utilizadas prácticamente no hay partículas derivadas de rupturas de hilos, según los aprestos y resinas utilizadas, puede haber COVs según el tipo de éstas utilizadas. Los residuos sólidos pueden incluir restos del material usado como fibra de vidrio, resinas, aprestos, catalizadores, endurecedores entre otros.

Moldeo por aspersión de autopartes hechas con fibra de vidrio

Diseño y construcción del molde. Para hacer una pieza con refuerzo de fibra de vidrio, se necesita por lo regular, un molde, éste se diseña según el caso y se construye de materiales como metal o plásticos, según se requiera (Valdez-Perez, 2003).

Encerado. El molde, previo al trabajo, se encera para hacer la superficie lisa y ayudar a la aplicación de las capas posteriores, se debe evitar el exceso de cera en la superficie (Valdez-Perez, 2003).

Aplicación de la película antiadherente. Para lograr la separación de la pieza cuando ya esté hecha, se aplica una capa que evita que las resinas usadas se peguen al

molde, (Valdez-Perez, 2003).

Aplicación de la capa de terminado (gel coat). Al molde, se le añade una capa que servirá posteriormente para darle el acabado a la pieza cuando esté terminada, por lo general son resinas epóxicas o de poliéster (Valdez-Perez, 2003).

Aplicación de la resina. A la capa anterior, se le aplica una capa de resina (y su catalizador si es necesario) que sirven para darle el cuerpo a la pieza, se pueden utilizar resinas o materiales poliméricos de muchos tipos, como los polipropilenos de alta densidad, polietileno, poliftalamidas, poliacrilatos, policarbonatos y materiales compuestos como los copolimeros de PC/PBT (policarbonato con polibutilen tereftalato), PC/ASA (policarbonato y acrinolintrilo-estireno-acrilato), ABS (Acrilonitrilo-butadieno-estireno), ABS/PC (Acrilonitrilo-butadieno-estireno con policarbonato) entre otros (Galindo, 2003), (Valdez-Perez, 2003).

Aplicación de la fibra de refuerzo. Una vez se ha aplicado la capa de resina, se aplica una capa de tejido o tela del material de refuerzo, la tela de fibra de vidrio tipo estera y/o vagueaciones (mat y rovings) es común anqué también se utilizan telas de fibra de carbono y otras fibras sintéticas como el kevlar. Esta etapa y la anterior se repiten tantas veces como sea necesario, pudiéndose utilizar capas de refuerzo de distintos materiales (Valdez-Perez, 2003).

Curado. Una vez se aplica la última capa, se deja endurecer la resina, algunas empresas utilizan un horno de curado aunque por lo general no es necesario (Valdez-Perez, 2003).

Desmolde. La pieza se separa del molde en donde está, generalmente mediante acción mecánica pues el antiadherente aplicado evita que se pegue al molde (Valdez-Perez, 2003).

Operaciones de detallado. Una vez que la pieza está lista, se realizan operaciones mecánicas sobre ella para eliminar rebabas, hacer los cortes necesarios para darla la forma adecuada (Valdez-Perez, 2003).

Inspección. Se revisan las partes “básicas”, si alguna no cumple con las especificaciones se recicla, si el defecto es del molde se descarta y se muele para reciclar el material, si es posible corregirla se regresa a la etapa anterior, las piezas útiles se pueden vender así para que otra empresa las trabaje o seguir, para adquirir otras características necesarias (Valdez-Perez, 2003).

Aplicación de película adherente. La pieza se le aplica una capa de sustancias que servirán para fijar adecuadamente la siguiente capa de pintura, estas capas pueden incluir resinas de poliéster que curan con oxígeno y sirven de base para la pintura de mejor manera (Valdez-Perez, 2003).

Secado. Las piezas se llevan a un horno para acelerar el curado y la fijación de la capa adherente (Valdez-Perez, 2003).

Pintado. Las piezas siguen su camino, recibiendo una capa de pintura protectora y estética del color adecuado, algunas empresas adhieren varias capas de pintura y al final una capa de laca o barniz protector que le da más brillo y mejora la protección contra el sol y la intemperie (Valdez-Perez, 2003).

Secado. Las piezas se llevan a un horno para acelerar el curado y la fijación las capas de pintura (Valdez-Perez, 2003).

Pulido. Una vez listas, se pulen para aumentar el lustre y brillo, a la vez que se remueven pequeñísimas impurezas de la superficie, dejándola lo más lisa posible (Valdez-Perez, 2003).

Inspección. Se revisan las piezas terminadas para determinar si cumplen con las especificaciones (Valdez-Perez, 2003).

Impacto ambiental del moldeo por aspersión, de autopartes hechas con fibra de vidrio

El impacto ambiental de la **construcción del molde** corresponden a otra empresa por lo general (metalmecánica, o de plástico).

Del encerado puede haber residuos sólidos del material utilizado para encerar como esponjas o telas, si se utiliza una máquina para hacerlo se pueden generar aceites de lubricación de la máquina gastados cada cierto tiempo.

De la aplicación de las **películas antihaderentes, de teminado y de resinas** pueden haber residuos atmosféricos conformados por los COVs de los compuestos utilizados, algunas resinas utilizan fenol y formaldehido en su formulación. Los residuos sólidos pueden incluir restos de resina, los residuos sólidos pueden incluir restos de resinas y de los recipientes que las contienen, así como de los aceleradores y catalizadores utilizados que por lo general se venden juntos. De la aplicación de la fibra de refuerzo en sí, no se esperan residuos de ningún tipo.

Del **curado** de la resina, si se hace al aire, podría haber residuos atmosféricos parecidos y de intensidad de emisión decreciente iguales o parecidos a los descritos anteriormente, si se utiliza un horno de curado, además habrá gases de combustión, principalmente en función del tipo de combustible utilizado.

De las operaciones de **detallado** se esperan residuos sólidos conformados por los restos del material retirado, es decir, fibras de refuerzo (vidrio, carbono etc) y resinas ya curadas (endurecidas).

De la inspección pueden generarse piezas rechazadas, mismas que se procura corregir y si no es posible, reciclar.

Durante la **aplicación de la película adherente** pueden generarse residuos

atmosféricos compuestos por los COVs de las sustancias utilizadas. Durante el secado se generan gases de combustión cuya especiación dependerá en buena medida del combustible utilizado.

Del **pintado** se pueden desprender polvos, aerosoles, vapores de los solventes, el riesgo aumenta si se realiza atomizando la pintura al aplicarla, algunos de los solventes utilizados en pinturas pueden incluir el benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Los pigmentos de las pinturas están hechos a base de metales como el Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo) y Fe, también los hay de origen orgánico como el negro de humo, entre otros (CNMA, 1998).

De las operaciones de secado, en el caso de utilizar aire caliente para el **secado** se pueden generar gases de combustión, cuya composición exacta depende del combustible utilizado. Del **pulido** pueden generarse partículas suspendidas en el aire.

FABRICACIÓN DE PARTES PLÁSTICAS

En un automóvil moderno, existen una gran cantidad de partes hechas con materiales que coloquialmente reciben el nombre de plásticos, debido principalmente al aumento del costo de los energéticos, a partir de la década de los 1970s se buscó reducir el consumo de éstos mediante dos formas básicas, reduciendo las dimensiones del auto y sustituyendo materiales pesados (y más costosos) por otros más ligeros y baratos, que han sido el aluminio y los plásticos.

Para finales de la década de 1990, aproximadamente el 15% de la masa de un automóvil correspondió a plásticos, la mayor parte está en la carrocería (72%), poco más del 16% en el sistema eléctrico, casi el 9% en el motor y el restante 2 a 3% en los sistemas de suspensión, dirección entre otros (Galindo, 2003).

Algunas de las piezas hechas con “plásticos” de algún tipo en la industria automotriz son: el panel de instrumentos, la tapa del abanico del radiador, el recipiente para refrigerante, el recipiente para líquido de limpiadores delantero y/o trasero y el correspondiente ducto o túnel de llenado, el tanque de gasolina, secciones de carcasas, conexiones para tanques de agua, conectores eléctricos, forros de cables, películas laminadas con vidrio (ver productos de vidrio), en el sistema de inyección del acumulador, múltiple de escape de gases, palanca de velocidades o partes de ella, carburadores de ciclomotores (motor mono cilíndrico), entre otras. A continuación se presenta un esquema general para fabricar autopartes de plástico.

Materias primas. En la actualidad se utilizan más de 150 tipos diferentes de estos “plásticos” hoy en día, algunos de los materiales básicos utilizados en la industria automotriz son los siguientes: polipropilenos de alta densidad, polietileno, poliftalamidas, poliacrilatos, policarbonatos y materiales compuestos como los copolimeros de PC/PBT (policarbonato con polibutilen tereftalato), PC/ASA

(policarbonato y acrinolintrilo-estireno-acrilato), ABS (Acrilonitrilo-butadieno-estireno), ABS/PC (Acrilonitrilo-butadieno-estireno con policarbonato) entre otros (Galindo, 2003).

Pesado de materias primas. En muchos de los casos, simplemente se pesa la cantidad de material necesario ya que ya se recibe ya listo en forma de pellets o pelotitas, en ocasiones se pesan, para agregarse durante el formado, algunos otros productos químicos que ayudan al proceso o a obtener propiedades deseadas.

Formación de la pieza. Para formar la parte en sí, se tienen diferentes formas de hacerlo, las más comunes para fabricar piezas automotrices son la inyección, la extrusión, el rotomoldeo, en la inyección se requiere de fundir en material bajo condiciones controladas para luego obligarlo a entrar en un molde a través de orificios o canales, el material ahí contenido se presiona (usualmente se con una prensa) para obligarlo a tomar la forma del molde mientras se enfría y solidifica (Morton, 1999).

En la extrusión el material mezclado se mete al equipo y se funde, un tornillo con una determinada geometría, se mueve, girando sobre su eje longitudinal, presionándolos mientras se calientan de manera controlada en el interior del cañón, obligando el material a salir por el extremo opuesto, formadnos piezas con una geometría particular, según el cabezal de salida, se utiliza mucho para formar láminas y otras piezas de perfiles geométricos muy particulares (Morton, 1999).

Las extrusoras suelen utilizarse en otras técnicas de formación de piezas de resina, por ejemplo, para hacer la inyección en el moldeo por inyeccion, de igual forma, para surtir de material fundido a los moldes de soplado entre otros, (Morton, 1999).

El rotomoldeo consiste en colocar en un molde, un material termoplástico, el molde se introduce un una máquina que es capaz de hacerlo girar sobre dos ejes (horizontal y vertical) y calentarlo, al añadir calor, la resina o material termoplástico se funde y por la fuerza centrifuga causada por el movimiento se adhiere a las paredes del molde, el molde sigue siendo rotado en la etapa de enfriamiento para dar uniformidad a la pared de la pieza, una vez lista la pieza se separa del molde (ARM, 2011).

El moldeo por soplado se utiliza principalmente para fabricar piezas huecas, para conseguirlo, básicamente se funde la resina o material plástico, se lleva a un molde con la forma final y se aplica un gas por una válvula que obliga al material a pegarse al contorno del molde, en algunos procesos existe una etapa intermedia en donde el material adquiere una preforma, después de la formación de la pieza, esta se enfría y finalmente se separa del molde para procesos posteriores, para la producción en masa se usa un sistema de enfriamiento en el molde para acelerar la producción.

Operaciones de detallado. Una vez que la pieza está lista, se realizan operaciones mecánicas sobre ella para eliminar rebabas, hacer los cortes necesarios para darla la forma adecuada.

Inspección. Se revisan las partes plásticas “básicas”, si alguna no cumple con las especificaciones se recicla, si el defecto es del molde se descarta y se muele para reciclar el material, si es posible corregirla se regresa a la etapa anterior, las piezas útiles se pueden vender así para que otra empresa las trabaje o seguir, para adquirir otras características necesarias.

Lavado. Las piezas aprobadas se lavan con agua para eliminar residuos gruesos de contaminantes en la superficie de ellas.

Desengrase. Para garantizar que la superficies estén libres de todo tipo de contaminantes como virutas, polvos, restos de grasas y aceites, para hacerlo, se utilizan solventes como: glicoles, keroseno benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas, en forma de vapores o líquida (CNMA, 1998) (SULFINUZ, 2011),

Enjuague. Para eliminar los rastros de los solventes utilizados, se utiliza agua des ionizada.

Aplicación de película adherente. LA pieza se le aplica una capa de sustancias que servirán para fijar adecuadamente la siguiente capa de pintura.

Secado. Las piezas se llevan a un horno para acelerar el curado y la fijación de la capa adherente.

Pintado. De igual forma, las piezas siguen su camino, recibiendo una capa de pintura protectora y estética del color adecuado, algunas empresas adhieren varias capas de pintura y al final una capa de laca o barniz protector que le da mas brillo y mejora la protección contra el sol y la intemperie.

Secado. Las piezas se llevan a un horno para acelerar el curado y la fijación las capas de pintura.

Pulido. Una vez listas, se pulen para aumentar el lustre y brillo, a la vez que se remueven pequeñísimas impurezas de la superficie, dejándola lo más lisa posible.

Inspección. Se revisan las piezas terminadas para determinar si cumplen con las especificaciones.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE PARTES PLÁSTICAS

De las operaciones de **formado** se pueden generar residuos sólidos del material fundido y solidificado en las cercanías de la máquina formadora (extrusora, inyectora etc.), también pueden quedar algunos residuos de este tipo en los moldes, generalmente las operaciones son muy limpias y los residuos se limpian con facilidad.

Durante el **detallado** de la pieza se generan residuos sólidos provenientes de recortes de la misma, en ocasiones puede haber generación de partículas suspendidas durante ciertos cortes.

De la inspección se pueden generar piezas rechazadas, que generalmente son molidas. Durante el lavado posterior (a las piezas útiles) se generan residuos líquidos con restos del material, tal vez de grasas y aceites.

Durante el **desengrase** pueden generarse COVs provenientes de los solventes utilizados como pueden ser glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011), también puede haber restos de virutas y grasas provenientes de la pieza, estos muchas veces se quedan en los residuos de solventes, mismos que deben de ser retirados para reutilizarlos, (CNMA, 1998) (SULFINUZ, 2011). Los residuos líquidos pueden incluir restos de solventes utilizados, los residuos sólidos pueden incluir solventes muy sucios o lodos provenientes de la limpieza por extracción de los solventes.

En el **enjuague** posterior puede haber los mismos contaminantes que en el desengrase pero en una cantidad mucho menor.

Durante la **aplicación de la película adherente** pueden generarse residuos atmosféricos compuestos por los COVs de las sustancias utilizadas. Durante el secado se generan gases de combustión cuya especiación dependerá en buena medida del combustible utilizado.

Del **pintado** se pueden desprender polvos, aerosoles, vapores de los solventes, el riesgo aumenta si se realiza atomizando la pintura al aplicarla, algunos de los solventes utilizados en pinturas pueden incluir el benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Los pigmentos de las pinturas están hechos a base de metales como el Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo) y Fe, también los hay de origen orgánico como el negro de humo, entre otros (CNMA, 1998).

De las operaciones de secado, en el caso de utilizar aire caliente para el **secado** se pueden generar gases de combustión, cuya composición exacta depende del combustible utilizado. Del **pulido** pueden generarse partículas suspendidas en el aire.

FABRICACIÓN DE AUTOPARTES QUE CONTIENEN ASBESTO

Uno de los materiales que mejores propiedades presenta para elaborar piezas sometidas a grandes esfuerzos de fricción, es el asbesto, aunque se han hecho esfuerzos considerables por sustituirlo debido a los riesgos ambientales y de salud laboral que representa trabajar con estos materiales, aun no se ha podido sustituir del todo.

Las fibras de asbesto se extraen mediante operaciones de minería, una vez extraídos los minerales que los contienen, éstos son sometidos a una larga cadena de operaciones mecánicas y neumáticas que van reduciendo el tamaño de partícula hasta que es posible separar las fibras, éstas a su vez, también se separan según su tamaño (y peso) para posteriormente ser mezcladas en proporciones adecuadas para integrar una bolsa o lote de producto, los principales contaminantes de estas operaciones, además del deterioro ambiental propio de una operación minera, son la gran cantidad de partículas de asbesto liberadas y los gases de combustión de los motores y las operaciones de secado, aunque gran parte de dichas partículas son colectadas por ciclones.

Partiendo de las bolsas con fibras de asbesto, a continuación se da un esquema general del proceso utilizado para elaborar piezas de embragues, frenos, juntas entre otras.

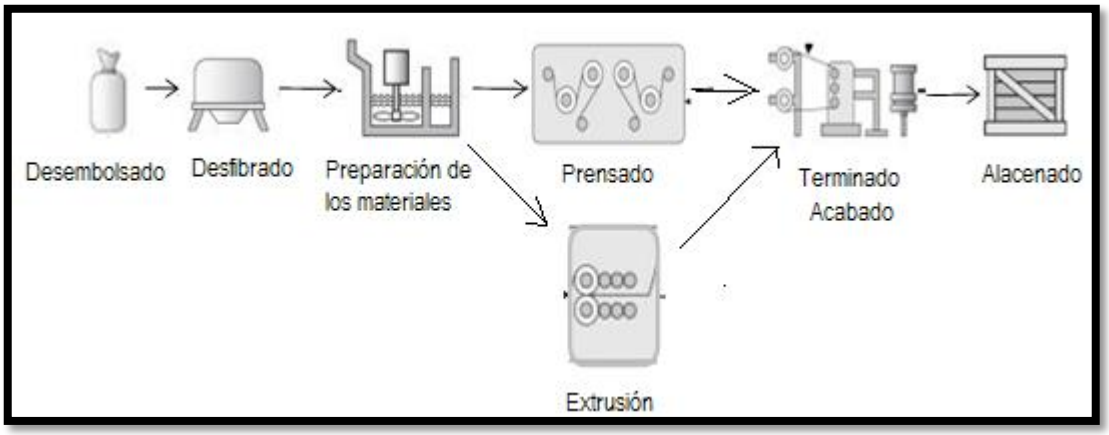


Figura 13. Esquema general de la fabricación de piezas de fricción como autopartes

Desembolsado. Para sacar las fibras de asbesto de las bolsas contenedoras, éstas se llevan a una estación apropiada para abrirlas, es importante cuidar la integridad de los sacos o contenedores para evitar que el material se pulverice y que los trabajadores se expongan a las partículas, de ser así, las bolsas rotas deben ser reparadas o el material reempacado y las maniobras las debe realizar personal entrenado y adecuadamente equipado para evitar problemas de salud (NPI, 1998).

Para controlar el nivel de partículas se recomienda utilizar agua, en lugar de trapear el área se recomienda limpiar con vacio para evitar que las partículas depositadas en el agua se sequen quedando en posibilidad de flotar otra vez (Crysotile Ins, 1998).

La mejor forma de deshacerse del empaque es el automático (sin la intervención humana), de no contarse con él, el personal encargado de desembolsar las fibras debe de hacerlo de tal manera que genere la menor cantidad posible de partículas suspendidas, además de contar con el equipo de protección adecuado y disponer adecuadamente de las bolsas o contenedores desde este punto (Crysotile Ins, 1998).

Para las fibras de vidrio, también utilizadas en muchos de estos productos, se hace lo mismo.

Desfibrado. El siguiente paso es el tratamiento de las fibras para separarlas, permitiendo que puedan mezclarse homogéneamente con los otros materiales otros aditivos, esta etapa es crucial para garantizar las propiedades deseadas en el producto final. Se hace mediante varios tipos de equipo, dependiendo del proceso en específico a utilizar, usando fibra seca, húmeda o una lechada acuosa (Crysotile Ins, 1998).

Los tipos de equipos utilizados frecuentemente para preparar (separar) las fibras son el kollergang (fibra seca o húmeda), el hollander (lechada acuosa), hydropulper (lechada acuosa), el desintegrador (fibra seca) y el willow (fibra seca), se pueden utilizar solos o en combinación dependiendo del tipo de materias primas, de factores económicos, tecnológicos y del tipo de producto a elaborar (Crysotile Ins, 1998).

La preparación de la mezcla. Está en función del tipo de proceso utilizar, los materiales que se utilizan para hacer estas piezas generalmente son:

1. El aglutinante, que pueden ser resinas naturales, fenólicas o de otro tipo, hule sintético.
2. El material de refuerzo, que generalmente son fibras de crisotilo, en ocasiones se incluye fibra de vidrio y en ciertos productos mallas de alambre.
3. Aditivos o complementos que se usan según se necesiten, éstos que pueden ser minerales como vermiculitas, dolomitas, cromita, perlita, alúmina o la barita metales como el plomo o latón, materiales carbonosos como el grafito, asfaltos carbón, azufre, óxido de aluminio entre otros.
4. Solventes como el metanol, hexano, thinner, aceites como el de linaza, diversos hidrocarburos como mezclas de naftas.
5. Agentes químicos como la anilina, que puede ser necesaria para el fraguado de ciertas resinas (muchas veces está contenida en ellas), formaldehido contenido también en algunas resinas, acrilonitrilo**.**

Una vez que los materiales se tienen en la forma adecuada, se pesan y se mezclan en las proporciones requeridas para el producto final, ya que se tiene la mezcla preparada se pasa a la sección siguiente.

Si el paso siguiente es la extrusión, se hace lo mismo pero en base húmeda, utilizando solventes y otras resinas adicionales para hacer una pasta homogénea que se alimenta al extrusor.

Prensado (preformado y prensa caliente). La mezcla en seco (resina, asbestos, complementos) se lleva a tanques abiertos de alimentación de las prensas, de aquí, se pesa y se transfiere la cantidad necesaria a cada molde, una vez aquí, se preforma la pieza, en siguiente paso es llevar estas piezas a la prensa caliente, donde se endurece y toma consistencia, posteriormente se deja curar y para luego sacarlas de las prensa caliente y de los moldes (Crysotile Ins, 1998).

Extrusión. La pasta se introduce en un extrusor que consta de un rodillo sin fin que calienta el material y le da forma, este material se utiliza para moldear las piezas.

Cortado, taladrado y esmerilado. En esta etapa se cortan las rebabas, salientes y sobrantes de la pieza y de ser el caso, se hacen los orificios necesarios a la pieza y/o el esmerilado (Crysotile Ins, 1998).

Acabado. Finalmente se le da a la pieza, una pulida general para alisar la superficie y hacerla adecuada para su función, de ser el caso, se puede aplicar una capa de protección con alguna resina o laca a la pieza o a ciertas superficies de ella.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE PIEZAS DE FRICCIÓN (AUTOPARTES)

Como ya se mencionó, en el **desembolsado** se pueden producir residuos peligrosos conformados por los empaques de las fibras de asbesto con restos de éstas, además de residuos atmosféricos compuestos de las mismas.

En el **desfibrado** podría haber residuos atmosféricos conformados por partículas de asbestos y fibra de vidrio si se realiza en base seca. En la **preparación de la mezcla** puede haber partículas de polvo y asbesto liberadas al medio ambiente que constituyen un riesgo para los trabajadores, así como vapores de solventes orgánicos utilizados en preparar la pasta para extrusión, como el fenol, el formaldehido, la anilina, el acrilonitrilo, metanol, hexano, thiner y otros hidrocarburos (naftas) que también se pueden liberar como COVs, algunas resinas utilizadas pueden contener trazas de cianuros que pueden terminar en el agua al limpiar y darle mantenimiento al equipo, también puede haber residuos sólidos de estas resinas (Crysotile Ins, 1998).

Durante el **proceso de preformado y prensa caliente** puede haber liberación de partículas de asbesto peligrosas para la salud del trabajador, COVs que pueden incluir los ya mencionados, algunas resinas pueden contener restos de cianuros que pueden terminar en el agua al limpiar y darle mantenimiento al equipo, también puede haber residuos sólidos de estas resinas.

Durante la **extrusión** no hay liberación de partículas de asbesto pero pueden liberarse COVs, como los ya mencionados, también éstas pueden contener pequeñas cantidades de cianuros que pueden terminar en el agua al limpiar y darle mantenimiento al equipo. También puede haber residuos sólidos de estas resinas (Crysotile Ins, 1998).

Durante el **corte, taladrado y esmerilado** pueden generarse polvos con residuos de asbesto, generalmente se hace con el apoyo de sistemas de aspirado y filtrado de polvos (Crysotile Ins, 1998).

En el **acabado** pueden generarse polvos con residuos de asbesto, generalmente se hace con el apoyo de sistemas de aspirado y filtrado de polvos, también puede haber

residuos atmosféricos de COVs y/o pigmentos, provenientes de las sustancias utilizadas.

9Q. PRODUCCIÓN DE MOTOCICLETAS

Actualmente las motocicletas son otra opción de autotransporte disponible. Éstas evolucionaron a partir del inventor Howard Roper inventó una especie de bicicleta accionada con un motor de vapor en 1867 (Barret, 2005).

Normalmente utilizan un motor de gasolina de 2 o de cuatro tiempos, el sistema de refrigeración es por aire y en los últimos años por medio líquido, el motor se coloca por lo general en posición transversal, con el cigüeñal perpendicular a la marcha, aunque algunas marcas lo colocan longitudinal, utilizan de uno a seis cilindros en línea aunque también las hay línea y en V (Barret, 2005).

La alimentación de combustible se hace utilizando carburadores, en algunos modelos uno por cilindro y en otras uno para todos ellos, actualmente se utiliza el sistema de inyección de combustible por razones ambientales, actualmente el encendido de la moto es electrónico y es resultado de incorporar los continuos avances tecnológicos en la fabricación de motos (Barret, 2005).

El chasis de una moto puede ser de varios tipos como el simple, de doble cuna, de doble viga entre otros, se construye de aleaciones de aluminio, acero y otros materiales compuestos (como los formados por capas de resinas, plásticos elastómeros y termo rígidos con fibras de carbono y/o vidrio), actualmente prácticamente todas las motos tienen sistema de suspensión para aumentar la seguridad al manejarlas, diversas innovaciones tecnológicas han contribuido a este aspecto (Barret, 2005).

Los frenos, suelen ser de tambor y/o de disco, compuesto por partes como las zapatas, porta zapatas, muelles, tambor y varilla de freno. El diámetro de las llantas varía de los 200a 534mm (8 a 21 pulgadas) con un ancho de entre 50 a 210mm según el tipo y modelo, la relación peso/potencia en muchos casos es mejor que la que tienen los automóviles, permitiendo al conductor acelerar y frenar en mucho menos tiempo, los cilindros suelen ir desde los 125cm^3 hasta aquellas superiores a los 1500cm^3 usadas en competencias, capacidades muy pequeñas (50cm^3) se les considera “ciclomotores” y no motocicletas (Barret, 2005).

Por último, algunos de los tipos de motocicletas modernas son las chopper, custom, deportiva, naked, scooter, de turismo, de velocidad, cross, enduro, supercross, supermoto, trial y todoterreno entre otras. A continuación se muestra un esquema general del proceso que se utiliza para fabricar un vehículo de este tipo (Barret, 2005).

FABRICACIÓN DE MOTOCICLETAS

La fabricación de una motocicleta es un proceso realizado en un tren de montaje en donde muchas piezas, provenientes de muchos procesos de manufactura distintos, se unen, a continuación se dará una explicación breve de cómo es que una motocicleta se arma e integra.

Secuencia de partes metálicas

Recepción de materias primas. Se reciben bobinas de láminas y tubos de aleaciones de hierro, láminas de acero, según las especificaciones requeridas para el producto a elaborar, se mantienen en un almacén hasta que son requeridas por el proceso productivo.

Troquelado. Las bobinas se desenrollan y junto con los tubos, se colocan en una máquina cortadora la cual corta la lámina en placas que se pasan a la siguiente sección, se utiliza aceite para facilitar el corte.

Prensado y doblado. Las placas, previamente cortadas se envían a una presa hidráulica, ésta tiene en su base la forma que ha de adoptar la placa, una vez asegura la pieza, baja la parte superior de la prensa y un pistón o émbolo presiona la placa hasta el fondo de la oquedad para darle la forma de esta, después de la primera prensa (que da la forma principal) el material se envía a otras para ajustes particulares que siguen el mismo principio.

Revisión de partes. Una vez formadas las partes básicas, se inspeccionan, si existe alguna que no cumpla especificaciones se recicla o si es posible, se regresa a los troqueles y prensas para reutilizarlo.

Soldadura del armazón. Las piezas preformadas en la etapa anterior se colocan en posición para ser soldados por la técnica de punto de fusión, aplicando una corriente eléctrica entre dos polos, la resistencia al paso de ésta eleva la temperatura de los materiales de las dos partes hasta fundirlos y así unirlos.

Revisión de puntos de soldadura. Una vez listo el armazón, se revisa que los puntos aplicados a las partes sean los adecuados, de no ser así se regresan al taller de soldeo para efectuarse el proceso de nuevo de forma adecuada.

Tratamiento superficial. El armazón se somete a un tratamiento de fosfatizado para mejorar las propiedades del material, los detalles y la secuencia de etapas del tratamiento, se pueden ver en la sección de “Tratamientos químicos superficiales” ubicada en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Secuencia de partes de plástico

Recepción de materias primas. Son partes hechas de plástico moldeadas según las especificaciones del modelo a producir, los materiales de que están hechas pueden incluir alguno o varios de los materiales siguientes: polipropilenos de alta densidad, polietileno, poliftalamidas, poliacrilatos, policarbonatos y materiales compuestos

como los copolimeros de PC/PBT (policarbonato con polibutilen tereftalato), PC/ASA (policarbonato y acrinolintrilo-estireno-acrilato), ABS (Acrilonitrilo-butadieno-estireno), ABS/PC (Acrilonitrilo-butadieno-estireno con policarbonato) entre otros (Galindo, 2003).

Desengrase. A las piezas de plástico se les eliminan residuos de aceites y grasas que puedan tener en su superficie, utilizando gasolinas, solventes orgánicos como el keroseno, tricloroetileno, tricloroetano, cloruro de metileno y triclorofluoretano, aceites minerales y diversos glicoles, posteriormente se lleva a cabo un **enjuague** para eliminar los restos de los solventes utilizados (FUNDES, 2003) e (Interempresas, 2003).

Aplicación de película de tensoactivos. A las partes de plástico de la moto, se sumerge en un solución de mezcla de sustancias surfactantes que permiten la pintura se fije mejor.

Secado. Para acelerar la fijación de estas capas, algunas empresas utilizan hornos de secado, posteriormente se utilizan ráfagas de aire frio para acabar de retirar el exceso de agua de la superficie.

Pintado. Las partes ya secas, se pasan a una cabina de pintura para recibir una cubierta protectora y estética del color adecuado según el modelo.

Secado. Igual que en el caso anterior, las piezas pasan a un horno para que la pintura seque adecuadamente.

Inspección. Las piezas terminadas son inspeccionadas, las que no cumplen con las especificaciones se reciclan (se les lija y retira la pintura, para volverlas a toda la secuencia) mientras que las que sí, se envían a la siguiente etapa.

Acabado. Las piezas reciben una capa de cera y son pulidas para mejorar su aspecto y así, puedan ser integradas al vehículo.

Secuencia de armado de la motocicleta

Recepción de partes. Las partes de metal y de plástico fabricadas en planta para conformar el bastidor o armazón de la moto (principalmente) se reciben junto con otras piezas ya hechas provenientes de fundidoras y de plantas especializadas en hacer ciertas motopartes más las llantas, todo según el tipo de moto a fabricar.

Montaje. Consiste en una secuencia de acciones que van integrando todas y cada una de las partes a lo que será la moto, se puede hacer por unidad o en una línea de montaje, los pasos básicos son los siguientes:

- Montaje del motor y tijera,
- Montaje de la llanta delantera y manubrio,

- Montaje de la llanta trasera y del mofle,
- Montaje de piso y tapete,
- Montaje de cubierta delantera,
- Montaje de cubierta trasera,
- Montaje de puertas de paso y de la batería,
- Engrasado y aceitado de partes.

Inspección. Una vez lista la moto, se inspecciona, algunas empresas realizan esta etapa durante el montaje para asegurar sus estándares de calidad, cuando es necesario, se hacen **ajustes menores** a las motocicletas, derivadas de las observaciones realizadas.

Prueba y control. En algunas empresas, se somete la moto (algunas de ellas por lote) a una serie de pruebas de todos sus sistemas (luces, indicadores internos, etc.), posteriormente se prueban en bancos de rodamiento los sistemas mecánicos, si un defecto es encontrado, técnicos especializados lo atienden y corrigen (PSA, 2006).

Embarque. Las motos ya listas y probadas, se embarcan para ser vendidas.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE MOTOCICLETAS

Secuencia de partes metálicas

Del troquelado de la lámina y tubos se pueden generar residuos sólidos que incluyen restos, rebabas de los metales utilizados, adicionalmente se generan residuos líquidos del aceite de corte gastado que requieren las máquinas que hacen estos trabajos, algunas de estas máquinas también generan residuos líquidos constituidos por el aceite de lubricación gastado, necesario para su funcionamiento.

Del presado y doblado en ocasiones pueden salir recortes de la lámina y tubos utilizados, como desperdicios. De **la revisión de partes** se pueden generar residuos sólidos constituidos por las piezas rechazadas.

Los contaminantes derivados de la **soldadura**, se pueden ver la sección de “Impacto ambiental de la soldadura” en ““Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

De **la revisión de puntos de soldadura** se pueden generar residuos sólidos constituidos por las piezas rechazadas, aunque generalmente se regresan al taller para corregirlos, en tal caso, los contaminantes serán los correspondientes a la soldadura y tal vez a operaciones mecánicas.

Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes al **fosfatizado**, se pueden ver en la sección de “Impacto ambiental del fosfatizado” ubicado en “Otros procesos presentes en la industria metalmecánica automotriz”.

Secuencia de partes de plástico

Durante el **desengrase** pueden generarse residuos atmosféricos como COVs provenientes de los solventes utilizados como pueden ser glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, cloruro de etileno, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011), también puede haber restos de virutas y grasas provenientes de la pieza, estos muchas veces se quedan en los residuos de solventes, mismos que deben de ser retirados para reutilizarlos (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011). Los residuos líquidos del **enjuague** pueden incluir restos de solventes utilizados, los residuos sólidos pueden incluir solventes muy sucios o lodos provenientes de la limpieza por extracción de los solventes.

Durante la aplicación de la **película de tensoactivos**, se pueden generar residuos líquidos con restos de los compuestos utilizados.

Durante las operaciones de **secado** (después de aplicar los tensoactivos y después de la aplicación de pintura) se generan residuos atmosféricos compuestos de gases de combustión, la especiación de éstos dependerá en buena medida del combustible utilizado.

Del **pintado** se pueden desprender polvos, aerosoles, vapores de los solventes, el riesgo aumenta si se realiza atomizando la pintura al aplicarla, algunos de los solventes utilizados en pinturas pueden incluir el benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Los pigmentos de las pinturas están hechos a base de metales como el Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo) y Fe, también los hay de origen orgánico como el negro de humo, entre otros (CNMA, 1998).

Del **lijado** de partes recicladas se pueden generar polvos y partículas suspendidas en el aire.

Del **acabado** de las piezas (lijado y pulido) se pueden generar residuos atmosféricos como partículas suspendidas y otros sólidos constituidos por restos de ceras.

Secuencia de armado de la motocicleta

De los trabajos de **montaje** se pueden generar residuos sólidos constituidos por grasas y aceites, así como trapos impregnados de estos materiales.

SERVICIOS AUXILIARES

Una parte importante en cualquier establecimiento industrial, es el área de administración y servicios auxiliares. En la industria en general, las características especiales, ubicación, distribución e incluso la existencia misma dentro de cada sitio de trabajo, varían ampliamente según las necesidades y condiciones particulares,

por lo que no es posible elaborar un diagrama general. Para el presente documento se consideró incluir, sólo de manera general, los siguientes elementos:

- Laboratorios,
- Granjas de tanques de almacenamiento,
- Operaciones de transporte de hidrocarburos y otros compuestos,
- Vehículos de transporte y carga usados,
- Almacén de insumos,
- Almacén temporal de residuos peligrosos,
- Planta desmineralizadora de agua,
- Planta de tratamiento de aguas residuales,
- Calderas y equipos de combustión,
- Planta auxiliar de generación de energía eléctrica,
- Mantenimiento,
- Servicios generales,
- Sistema contra incendios,
- Sistema neumático,
- Torres de enfriamiento de agua,
- Motores de compresores de bombas.

Laboratorios. Dado que la Industria Automotriz involucra muchos tipos de procesos, los laboratorios son muy variados: laboratorios químicos para comprobar la composición de aleaciones, de las materias primas y soluciones para tratamientos; laboratorios físicos para comprobar resistencias de materiales y laboratorios ambientales para realizar análisis de emisiones y descargas. Cada uno de estos laboratorios puede desechar soluciones con solventes, metales pesados, soluciones ácidas o alcalinas, pruebas de resinas, etc.

Granjas de tanques de almacenamiento. Típicas para otros sectores como el químico y petrolero por ejemplo, para la industria automotriz puede ser un área menor con tanques de almacenamiento de solventes y otros insumos utilizados en las actividades realizadas.

Si se almacenan compuestos orgánicos e/o inorgánicos, se pueden generar emisiones de compuestos orgánicos totales (TOCs), compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos orgánicos no volátiles (noCOVs) y compuestos inorgánicos que provienen de la operación normal, emisiones fugitivas y del manejo de éstos, el AP-42 en su sección 7.1 describe estos equipos (tanques horizontales, con techo flotante externo, interno, fijo, a presión, de espacio variable de vapor etc.) así como una forma de estimar sus emisiones por trabajo (operaciones de llenado y vaciado) y por la sola contención de líquidos orgánicos volátiles (standing losses).

Estas estimaciones requieren un conocimiento de las características principales del tanque, el líquido volátil contenido y manejado, condiciones ambientales y fenómenos de transferencia de materia (y energía), el software “TANKS” de la EPA, contempla lo mencionado y es de distribución y uso gratuito (USEPA, 2006a).

Operaciones de transporte de hidrocarburos y otros compuestos. En la industria automotriz, puede ser posible el manejo de combustibles, tanto para los vehículos producidos (o en venta, en almacén, distribución etc.) como para los utilizados en las instalaciones.

Aunque no es dirigido para este sector, el AP42 sección 5.2 (USEPA, 2008) describe las operaciones de carga, transporte y descarga de combustibles y una forma de estimar las emisiones correspondientes. Esta información puede ser útil para algunas empresas o partes de ella tal vez.

Vehículos de transporte y carga usados. Como barcos, helicópteros, carros, montacargas, grúas entre otros, generan gases de combustión según el combustible utilizado, el establecimiento es responsable de éstos (o de la empresa a la que pertenezcan), por lo que deberá reportar el combustible empleado y las emisiones relacionadas, el AP42 en su volumen II trata sobre la estimación de las emisiones de fuentes móviles.

Para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para transportes. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Almacén de insumos. Esta área dependerá de la instalación, por ejemplo, para elaborar piezas de fricción se pueden utilizar fenol y asbesto; algunos tratamientos térmicos utilizan cianuros; en la fundición se usan diferentes fundentes (cloruros y floruros); para los procesos de corte y soldadura se puede utilizar oxígeno y acetileno; para los equipos de combustión se utiliza gasolina, diesel, gas natural; para preparar las arenas de moldeo se usan gran cantidad de reactivos; y para remover grasas y preparar piezas para tratamientos superficiales se usan solventes, entre otros.

El tamaño y características de este local depende del proceso y sus dimensiones. Se recomienda tener áreas separadas y bien señalizadas para la materia prima, reactivos y material de empaque. Debe recordarse que la materia prima y reactivos considerados materiales peligrosos requieren de un almacén especial.

Almacén temporal de residuos peligrosos. Es el área designada y equipada adecuadamente para contener los residuos peligrosos mientras se dispone de ellos (dentro del establecimiento o transfiriéndolos a un tercero). Puede incluir material eléctrico (balastaras, transformadores, algunos tal vez todavía contengan BPC), piezas de material aislante (algunos pueden contener asbestos), material impregnado con compuestos químicos diversos, contenedores con insumos utilizados en diversos procesos, aceites lubricantes, chatarra de hierro, aluminio y acero entre otros.

*Planta desmineralizadora de agua***.** Algunas aplicaciones tecnológicas, propias del

sector y los equipos de calentamiento como calderas, necesitan que el agua empleada en ellos cumpla con ciertas especificaciones técnicas (básicamente estén libres de sales y metales) para evitar interferencias en los procesos e incrustaciones en tuberías y equipos; por lo que estas plantas pueden ser necesarias en instalaciones de este sector, ellas pueden generar lodos de tratamiento con los metales y sales retirados del agua.

Planta de tratamiento de aguas residuales. Se encargan de eliminar o reducir los contaminantes presentes en el agua que viene de los servicios administrativos, baños y cocina básicamente, para las instalaciones de proceso estas plantas incluyen otras unidades adecuadas para el tipo de influente a manejar, cuando es conveniente, existen unidades o plantas completas específicas para tratar residuos líquidos de procesos particulares.

Las emisiones al aire provenientes de estas plantas, son principalmente gases de efecto invernadero, principalmente el metano, proveniente de procesos biológicos, que puede ser colectado y utilizado como fuente de energía o por lo menos debe de ser conducido a un quemador elevado para ser destruido, también pueden generarse CO_2 y N_2O aunque en menor grado. Las emisiones al aire de estas plantas se detallan en el AP42, sección 4.3, programa WATERS9 de la EPA, disponible sin cargo, ayuda a estimar estas emisiones (USEPA, 1998b).

Las descargas (emisiones) de aguas tratadas pueden incluir grasas y aceites, sólidos suspendidos totales, nitrógeno total, fosforo total, metales pesados (como el As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), materia orgánica (medida como DBO) entre otros. Se espera que los parámetros de descarga estén dentro de las regulaciones y normatividad correspondiente, para el reporte de la COA se deben de reportar todos los contaminantes que se existan (o se detecten), no solo aquellos obligados por la ley, los contaminantes no normados se pueden estimar mediante factores de emisión, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.

El uso de agua en los procesos químicos es variado, se utiliza como fluido en las redes de agua contra incendio (indispensable), para servicios generales, en calderas y como vapor, como agua de enfriamiento, en operaciones de mantenimiento, como medio para adicionar insumos como antiespumantes en torres de DEA entre otros, como fluido mecánico (vapor de eyectores), como medio en torres de lavado con sosa cáustica, como agua de lavado en procesos para ayudar a eliminar contaminantes entre otros.

Nota: El agua de abastecimiento puede traer ya concentraciones de algunos de los “contaminantes” presentes en las descargas, (como por ejemplo metales pesados), algunas instalaciones hacen la medición de especies químicas presentes en descargas y en agua de entrada para estimar qué tanto de dichas especies químicas se “agregó” durante el proceso productivo, la aclaración se hace ante la CONAGUA y se reporta la “emisión” del agua de la descarga en la sección 3.2.3 si la diferencia no rebasa el umbral (en el caso de sustancias RETC), si es igual o mayor a éste,

entonces se reporta en la tabla 5.2, para contaminantes no RETC todo reporte va en la tabla 3.2.3.

Calderas y equipos de combustión Las calderas generalmente presentes para proporcionar agua caliente o vapor, además de su uso para el servicio de aseo del personal y la cocina, produce gases de combustión según el tipo de combustible usado y el tipo de equipo empleado. Otros equipos de combustión sirven para proporcionar energía térmica al proceso como calentadores, secadores indirectos, algunos hornos. (En general los equipos que queman algún combustible fósil sin que los gases entren en contacto directo con las corrientes de proceso).

El agua para la generación de vapor se acondiciona para evitar la incrustación, algunos de los insumos utilizados son el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH, tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como “morfolina”), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas de tolitriazol entre otros.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Planta auxiliar de generación de energía eléctrica. Dada la importancia de mantener un proceso continuo, muchas plantas que operan con suministro externo, también cuentan con una planta auxiliar o incluso son totalmente autosuficientes en este aspecto, produciéndola a partir de los combustibles fósiles como combustóleo, diesel, gas natural, entre otros, generando gases de combustión según el tipo de combustible usado y el equipo empleado.

La mayoría de los motores y equipos de una planta trabajan con 440V o 220V y 3 fases, y para el área administrativa, laboratorios y equipos menores se usa una fase y 110V.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Mantenimiento. Hace referencia al área en donde se tienen los equipos, máquinas, herramientas y personal para dar mantenimiento preventivo y correctivo a las partes del proceso. Algunas instalaciones subcontratan estos servicios. Los residuos y emisiones al agua y aire son muy variados según el tipo de industria en que operen, de forma general puede haber emisiones de soldadura, solventes, grasas y aceites gastados, estopas, trapos y esponjas con éstos materiales. Otros residuos pueden incluir equipo eléctrico usado (con BPC por ejemplo), lodos de purgas de equipos, soluciones de lavado gastadas (con solventes) entre muchos otros.

Servicios generales. Esta parte incluye servicios administrativos, oficinas, sanitarios, baños, limpieza general (barrer, trapear, sacar la basura etc.), aire acondicionado, jardinería, etc. Se producen residuos sólidos municipales, en el agua puede haber restos de materia orgánica (fecal principalmente), detergentes, jabón, líquidos de limpieza y papel.

Cada establecimiento puede elegir como subdividir y reportar los servicios auxiliares que posee, sin perder de vista que la afectación ambiental de estos es el principal criterio para reportarlos dentro de la COA.

Sistemas contra incendios Instalados para combatir cualquier conato de incendio, siempre se mantienen en condiciones de operación, indispensables en cualquier instalación de producción.

Las bombas generalmente son movidas por motores de combustión interna para mantenerlas disponibles siempre, éstos generan gases de combustión. El uso de insumos contra incendio en la industria automotriz puede ser necesario, al menos en algunas instalaciones.

Sistema neumático. Muchos equipos de control de procesos cuentan con una red de aire a presión para poder funcionar, por lo que es indispensable que funcione bien para garantizar la seguridad y control de la planta.

Torres de enfriamiento de agua. Las torres de enfriamiento son usadas ampliamente en la industria (sobre todo en refinerías, petroquímicas, complejos químicos), en el sector automotriz pudieran usarse para ciertos procesos en ciertos casos para transferir energía de “desecho” al medio ambiente, dado que no siempre es posible utilizar agua de enfriamiento de un solo paso (se toma del medio ambiente, se utiliza y se regresa al medio ambiente), muchas instalaciones tienen que utilizar estas torres para reutilizar el agua de este servicio.

Para el caso de las torres de enfriamiento de refinerías se cuenta con más estudios de su impacto ambiental y estimación de emisiones. La estimación de emisiones de estas instalaciones se deja a los recursos de la empresa. El AP42 sección 5.1 “Petroleum Refining” tal vez pueda servir de algo. Si alguna planta del sector automotriz utiliza este tipo de instalaciones y ésta es proclive a generar emisiones de algún tipo, dicha empresa, podría desarrollar una metodología de estimación de emisiones que pudiera servir a la autoridad y al sector a llevar un mejor registro de emisiones contaminantes para disminuirlas en lo posible.

En estas instalaciones es necesario evitar la proliferación de organismos mediante algún método de desinfección, generalmente agregando algún insumo al agua; como el bromo, ionización de Cu/Ag, dióxido de cloro e hipoclorito de sodio entre otros (LENNTECH, 2010).

También es necesario evitar incrustaciones, algunos de los insumos utilizados son el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH, tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como “morfolina”), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas de tolitriazol entre otros. Los lodos filtrados generalmente tienen metales como el Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, y restos de químicos de control usados (DQO).

Motores de compresores y bombas. Muchas plantas industriales utilizan bombas y compresores como fuentes de energía cinética para mover los fluidos de interés en sus instalaciones. Estos elementos son impulsados por motores de combustión interna, reciprocantes y/o turbinas.

Las emisiones al aire son los gases de combustión según el combustible utilizado que por lo general es gas natural, los motores reciprocantes generan emisiones significativamente mayores que las de las turbinas.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

INFORMACIÓN TÉCNICA GENERAL

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se solicita toda aquella información relacionada con el proceso: insumos, productos y subproductos, así como el consumo energético del establecimiento o industria. Incluye el diagrama de funcionamiento, información esencial para la vinculación, comprensión y validación de datos en las diferentes secciones de la Cédula de Operación Anual.

En el recuadro siguiente se presenta la recopilación de la información que se requiere, las fuentes de ella, los errores más comunes y los ejemplos y formatos de bitácora sugeridos para arreglar el problema y para la recopilación de datos.

Recuadro C. Información necesaria para reportar la Sección I de la COA

<table>
<tr><th>Errores más comunes
(⚠ aclaraciones pertinentes)</th><th>Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo</th></tr>
<tr><td colspan="2">Apartado 1.1. Operación y funcionamiento</td></tr>
<tr><td colspan="2">Información que se solicita: Información relacionada con el proceso industrial</td></tr>
<tr><td colspan="2">• Documentos de soporte y referencias: diagramas de flujo de proceso (DFPs), diagramas de tuberías e instrumentación (DTIs), formato de solicitud del trámite de la Licencia Ambiental Única (LAU), licencia de funcionamiento, Lista de equipos</td></tr>
<tr><td>• No se indican todos los equipos y actividades donde hay emisiones y transferencias
• No existe un flujo en el diagrama (omisión de flechas)
• No hay relación entre los puntos de generación y puntos de emisión
• Omisión de simbología de entradas y salidas en las etapas de proceso
• No hay congruencia entre el los puntos de generación y de emisión (en el diagrama) y la información de la Sección II
• Omisión del reporte de los equipos especificados en la en la Licencia como equipos, maquinaria o actividad
⚠ El apartado 1.1 está vinculado con las secciones I y II por lo que si el diagrama de operación y funcionamiento está mal, no se podrán reportar correctamente las tablas de las secciones referidas.</td><td>Algoritmo 1.1. Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento
Figura 9. Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1
Ejemplo 1.1. Diagramas de operación y funcionamiento
Figura 10. Ejemplo de un diagrama de operación y funcionamiento de un proceso de elaboración de autopartes con asbesto
Figura 11. Ejemplo de la tabla resumen generada por el programa de reporte de la COA de un proceso de elaboración de autopartes con asbesto
Figura 12. Imagen de la hoja de cálculo usada como apoyo para elaborar el diagrama de funcionamiento (apartado 1.1)</td></tr>
<tr><td colspan="2">Tabla 1.2. Insumos</td></tr>
<tr><td colspan="2">Información que se solicita: No. CAS, nombre comercial y químico, estado físico, forma de almacenamiento y datos de consumos anuales de insumos.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Documentos de soporte y referencias: información de compras, almacenes e inventarios, hojas de datos de seguridad de los materiales (MSDS por sus siglas en inglés).</td></tr>
<tr><td>• No se reportan los insumos. ⚠ Se deben reportar todas las materias primas e</td><td>Recuadro 5. Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos</td></tr>
</table>

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
insumos utilizados en el proceso productivo y en los servicios auxiliares, incluyendo aquellas que son RETC • Se reportan combustibles usados para generar energía como insumos, ⚠ Éstos se reportan en la tabla 1.4 • ⚠ El consumo de agua sólo se reporta en esta tabla cuando se trata de una materia prima y forma parte del producto final. Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	
Tabla 1.3. Productos y subproductos	
Información que se solicita: nombre del producto o subproducto, estado físico, forma de almacenamiento capacidad de producción instalada y producción anual	
Documentos de soporte y referencias: Certificados de calidad de productos y subproductos, registros de producción y ventas	
• Omisión del reporte de productos y subproductos, o bien los reportan incompletos • La producción anual reportada es mayor que la capacidad instalada. ⚠ Cuando la producción anual sea mayor a la autorizada en la Licencia otorgada por la SEMARNAT se deberá tramitar la actualización de dicho documento. ¡La producción anual no debe rebasar la capacidad autorizada en la Licencia! • Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	**Recuadro 6.** Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos
Tabla 1.4.1. Consumo anual de combustibles para el uso energético	
Información que se solicita: área de consumo, tipo de combustible, contenido de azufre del combustible y consumo anual.	
Documentos de soporte y referencias: recibos de compra de combustibles, facturas, certificados de calidad de los combustibles y hojas de datos de seguridad	
• Omisión del reporte del combustible utilizado • Omisión del reporte de % o contenido de azufre del combustible, ⚠ mismo que es obligatorio para los combustibles sólidos y líquidos. • ⚠ Considerar en el reporte de los combustibles, desagregar (ponerlos por separado) los consumos que se tienen en proceso, servicios auxiliares y autogeneración de energía eléctrica	**Algoritmo 1.4.1-1.** Consumos de combustible a partir de la medición directa **Recuadro 7.** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa **Recuadro 8.** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa **Algoritmo 1.4.1-2.** Consumos de combustible a partir de compras y facturación **Ejemplo 1.4.1-2.** Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación **Figura 13.** Imagen de una hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar **Algoritmo 1.4.1-3.** Estimación indirecta por energía

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	consumida teórica y poder calorífico **Ejemplo 1.4.1-3.** Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico **Figura 14.** Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1
Tabla 1.4.2. Consumo anual de energía	
Información que se solicita: consumos de energía (suministro externo)	
Documentos de soporte y referencias: recibos de consumo de energía eléctrica	
Omisión del reporte de consumo de energía eléctrica	**Recuadro 9.** Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Metodologías de estimación y algoritmos de cálculo

En esta parte del documento se plantean (a manera de sugerencia) varias formas de procesar la información para llenar adecuadamente la sección I a V de la COA, con el fin de facilitar el reporte adecuado de la COA y así contar con información confiable.

Las compañías, datos y cantidades presentes en los ejemplos de este documento, fueron determinadas de forma arbitraria basándose en la información encontrada en la literatura al respecto, buscando solamente crear un escenario adecuado para explicar claramente alguna metodología, algoritmo y/o aspecto útil para la recopilación de información, estimación de emisiones y/o forma de hacer el reporte (donde reportar cada cosa en el programa de la COA). Cada sitio debe asegurarse de utilizar la información más adecuada ya éste es el responsable de las estimaciones que haga y lo que reporta. Si llegara a haber algún parecido de una empresa o instalación (ficticia) usada en un ejemplo con alguna real, es solamente por el uso de literatura sobre procesos y efectos ambientales que existe sobre las actividades realizadas en el sector industrial y no pretende acusar o dañar a ninguna empresa, planta o sitio de trabajo. Esta guía solo pretende ayudar a elaborar un buen reporte de la COA y a corregir los errores detectados en la misma para así, tener información confiable que permita tomar las mejores decisiones en beneficio de todos.

Para hacer más clara la interpretación de esta parte de la guía, en la redacción, se considera que la palabra “tabla” se refiere a una parte del formato de reporte de la COA (como la “tabla 2.3”, la “tabla 5.2” etc.) donde se debe de cargar cierta información a menos que se especifique otra cosa (por ejemplo, la “tabla 2.6 del protocolo de fugas de las USEPA” es una parte del documento o referencia anterior y no del formato de reporte de la COA), mientras que la palabra “recuadro” se refiere a una parte de este documento (esta guía) donde hay información, resultados, etc. La palabra “apartado” se usa como sinónimo de “tabla” (para no repetirla tantas veces) o para referirse a una parte del formato de reporte de la COA (por ejemplo, el apartado 1.1 contiene el diagrama de operación y funcionamiento y no es propiamente una

tabla de información).

Los ejemplos presentados en esta guía se hicieron pensando en la estimación y/o forma (adecuada) de reportar la información que se necesita para un cierto apartado o tabla de la COA, sin embargo, algunos de ellos aplican para varios apartados o tablas de la COA.

Estas guías están sujetas a modificación por actualización y mejora, por lo cual se podrá completar con otras fuentes de información que el sector industrial pueda proporcionar, sugerir o proponer mediante la revisión y diálogo con la autoridad.

Apartado 1.1. Operación y funcionamiento

Para hacer adecuadamente el diagrama de operación y funcionamiento, se sugiere el siguiente algoritmo que incluye una serie de instrucciones para elaborar el diagrama de operación y funcionamiento; lo anterior con el fin de brindar los conocimientos necesarios, respecto a la actividad productiva de la empresa y facilitar el reporte de la COA.

Algoritmo 1.1. Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento

1. Se consiguen y consultan los documentos con la información, como pueden ser: DFPs, DTIs, la Solicitud de la Licencia, Licencia otorgada por la SEMARNAT en materia de atmósfera y Lista de maquinaria y equipos.

2. A partir del DFP se identifican los procesos (o subprocesos), considerando que es importante reportar aquellos que usen sustancias RETC, que generen emisiones al aire, agua, suelo, residuos sólidos y/o residuos peligrosos, dada la estructura del software de la COA se sugiere, al menos, identificar 2 tipos de diagramas, de proceso productivo y el de los servicios auxiliares.

3. Para cada subproceso, identificar las etapas o bloques que lo conforman, así como las transferencias de materia (corrientes de proceso) y ocasionalmente de energía (al menos para el reporte de energía), mismas que se representan con flechas, (muy importantes para indicar los flujos y corrientes).

   También para los productos y subproductos, es conveniente que se indiquen las etapas donde se obtienen finalmente y quedan almacenados (no los que se forman y se consumen dentro del mismo proceso), ya que será necesario para llenar la tabla 1.3 aunque en ésta no se hace la vinculación al diagrama de operación y funcionamiento, en algunos casos, es posible encontrar esta información en los documentos de descripción de proceso.

4. Cuando haya una corriente de proceso o de residuos o alguna otra, que pase de un subproceso (diagrama) a otro, se recomienda representar la secuencia

mediante conectores, se sugiere que en el diagrama de origen se coloque el número de identificación del diagrama de destino y viceversa.

Usualmente se usa una flecha para seguir la ruta de la materia prima "principal" transformándose en el producto, si llega a ser necesario, se pueden usar flechas de diferente color y grosor para identificar la naturaleza de las corrientes.

5. De cada etapa identificar claramente las entradas como son insumos, agua, combustibles y las salidas como son emisiones de contaminantes (aire, agua, suelo), generación de residuos sólidos, residuos peligrosos, transferencias (de agua, residuos sólidos y residuos peligrosos) a reciclaje, reutilización, coprocesamiento, tratamiento, incineración, alcantarillado y/o disposición final o otros.

   Para identificar las entradas y salidas en cada etapa de proceso, se deberá de utilizar la simbología especificada en la siguiente figura, que pertenece al formato oficial de la COA.



Figura 14. Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1

En este paso se debe identificar únicamente si existen entradas o salidas en la etapa analizada.

6. Se copia o construye el diagrama, detallando la información en él, utilizando la simbología indicada, puesto que el reportar este apartado tiene mucho que ver con buscar, recopilar, ordenar información y capturarla.

Ejemplo 1.1. Diagramas de operación y funcionamiento

Para ejemplificar como es que estos diagramas se construyen, se tomó de base un proceso de fabricación de piezas de autopartes con asbesto y su impacto ambiental como el descrito en este documento previamente. Con él se hizo un diagrama usando el programa de reporte de la COA (versión 6.2.72) y a continuación se explican los aspectos que se tomaron en cuenta para elaborarlo. El diagrama

construido es el siguiente:

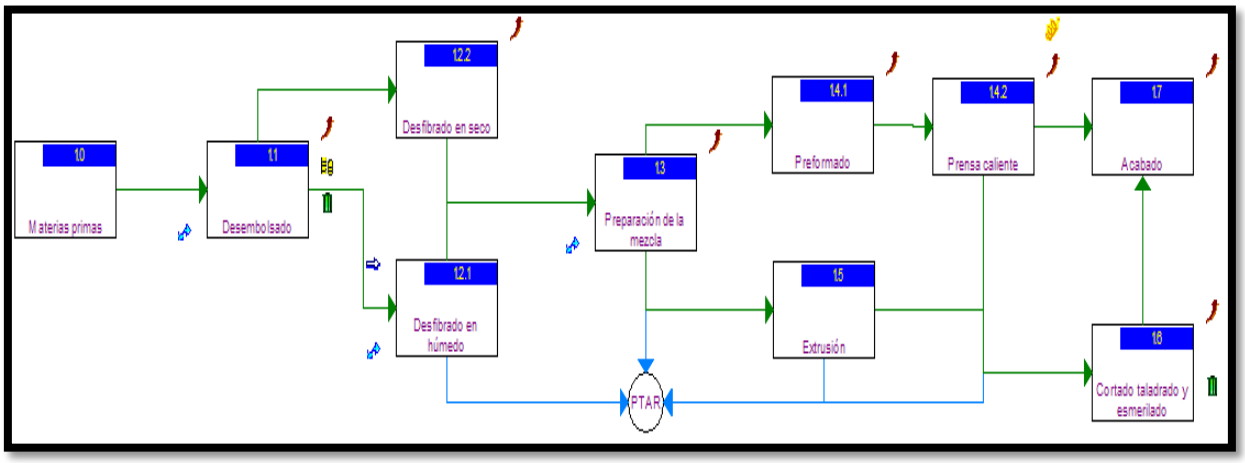


Figura 15. Ejemplo de un diagrama de operación y funcionamiento de un proceso de elaboración de autopartes con asbesto

Para empezar, el diagrama debe de provenir de los documentos propios de la empresa en donde está la instalación, como DFPs, DTIs, etc. Como ya se comentó, para este ejemplo se usó un diagrama expuesto en la descripción de los procesos del sector de esta guía.

Los colores de las flechas ayudan a identificar la naturaleza de las corrientes, las de color verde indican la secuencia principal del proceso de manufactura, las azules indican las corrientes de desechos líquidos que van a la planta de tratamiento de aguas del sitio.

Los símbolos de emisiones indican emisiones que se originan durante la operación (no durante el mantenimiento), entre ellas se cuentan las emisiones de partículas típicas de estas operaciones.

La numeración se hizo al azar, partiendo de la secuencia que se siguió para construir el diagrama. Si hay varios diagramas de diferentes procesos conviene que se sigua un orden adecuado para expresarlos a todos.

Los conectores se identifican con una letra, tanto para el de entrada como para el de salida de las corrientes. Esto ayuda a seguir el diagrama con más claridad. Si hay conectores entre diferentes diagramas hay que identificar de qué y a qué diagrama vienen y van respectivamente.

Para terminar, la distribución del diagrama se pensó para que pudiera aprovechar el espacio gráfico para ser lo más claro posible. La siguiente figura muestra un fragmento de la tabla resumen, generada por el software de reporte de la COA.

Tabla resumen

No. del Diagrama	Nombre del equipo, maquinaria, actividad y operación unitaria	Entrada			Salida					Transferencia	
		Entrada de insumo	Consumo de combustible	Uso de agua	Emisión al aire	Descarga de agua residual	Generación de residuos peligrosos	Generación de residuos sólidos	Perdida de energía	Total	R
	1 -- Fabricación de autopartes de asbesto										
1.0	Materias primas										
1.1	Desembolsado			X	X		X	X			
1.2.1	Desfibrado en húmedo	X		X							
1.2.2	Desfibrado en seco				X						
1.3	Preparación de la mezcla			X	X						
1.4.1	Preformado				X						
1.4.2	Prensa caliente				X				X		
1.5	Extrusión										
1.6	Cortado taladrado y esmerilado				X			X			
1.7	Acabado				X						

Figura 16. Ejemplo de la tabla resumen generada por el programa de reporte de la COA del proceso de elaboración de autopartes con asbesto.

Si el proceso es muy complicado y/o la recopilación de la información no es un procedimiento inmediato, se recomienda utilizar una hoja de cálculo con un formato parecido a esta tabla resumen, para ir almacenando y detallando la información necesaria, si el caso lo amerita, en esta misma hoja se pueden guardar las referencias de los documentos (y personas) de donde se obtuvo la información, la siguiente figura muestra una imagen de una hoja de cálculo usada como apoyo en el ejemplo de esta guía.

			Entradas			Salidas						Transferencias		
Etapa	Dia	Bloq												
Materias primas	1	0												
Desembolsado	1	1			X	X			X	X				
Desfibrado en húmedo	1	2.1	X		X									
Desfibrado en seco	1	2.2				X								
Preparación de la mezcla	1	3	X			X								

Figura 17. Imagen de la hoja de cálculo usada como apoyo para elaborar el diagrama de funcionamiento (apartado 1.1)

Tabla 1.2. Insumos

Para el reporte de insumos, se deberá de recopilar la información de éstos en la instalación partiendo de hojas de datos de seguridad y facturas de compras, así como información de otras fuentes y documentos, que le permitan conocer la composición y número CAS de las sustancias usadas.

Se sugiere vincular los insumos que se registren en la tabla 1.2 con los puntos manifestados en el diagrama de operación y funcionamiento, para facilitar el reporte en el software de la COA.

Es importante realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los consumos para cada insumo, antes de realizar la suma total para obtener el consumo anual.

Se sugiere utilizar una hoja de cálculo, un documento de texto o cualquier otro medio para registrar la información que se vaya obteniendo de los insumos, a continuación se adjunta una propuesta de formato de bitácora como ayuda para recopilar la información requerida en la tabla 1.2 de la COA.

Recuadro 5. Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos

Factura	Nombre comercial	Nombre químico	# CAS	Lugar de consumo	Punto de consumo	Estado físico	Forma de almacenamiento	Consumo anual	Unidad

Tabla 1.3. Productos y subproductos

Para el reporte de productos y subproductos, se debe recopilar la información sobre la producción anual, nombre de los productos y subproductos, así como las cantidades correspondientes, esta información podrá obtenerla de las facturas de venta y niveles de producción.

Obtener los niveles de producción durante el periodo anual a reportar (diarios, mensuales, etc.), realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los niveles obtenidos y realizar la sumatoria de los mismos para obtener la producción anual para cada producto o subproducto. El recuadro que a continuación se muestra, sugiere un formato de bitácora para recopilar la información de manera continua durante el periodo anual de actividades.

Recuadro 6. Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos

Producto/subproducto	Factura	Mes	Masa y/o volumen
Producto C			
Total producto C			
Subproducto D			
Total Subproducto D			

Es importante mencionar que se deberá tener disponible la Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única que otorga la SEMARNAT, en materia de atmósfera, con la finalidad de verificar si se cumple con la capacidad autorizada en la misma, de lo contrario se tendrán que realizar las gestiones correspondientes para tramitar la actualización de la Licencia, por incremento en la capacidad de producción autorizada.

Nota 1: La información que se captura en la tabla 1.3 de la COA a través del software de reporte, no está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).

Nota 2: Para el caso de los productos y subproductos auto consumidos, en la tabla 1.3 de la COA se debe de reportar la producción neta (hacer la aclaración correspondiente del autoconsumo en “observaciones”).

Tabla 1.4.1. Consumo de combustibles para uso energético

En esta tabla se alimenta la información sobre el consumo de combustibles, especificando la cantidad y tipo utilizados en la producción de energía en el proceso productivo, servicios auxiliares y en la auto generación de energía eléctrica, es importante verificar las conversiones de unidades, que las cantidades totales de combustible usado sean congruentes con los reportados (por equipo) en la tabla 2.1.1 y que las emisiones a la atmósfera producidas por usar dichos combustibles se calculen tomando como base los consumos reportados en las secciones 1.4.1 y 2.1.1.

Según aplique, se tienen diferentes formas de estimar el consumo de combustibles en la instalación.

1. Registro puntual de consumo de combustible,
2. Compras de combustible,
3. Estimación indirecta por la energía consumida teórica y poder calorífico.

Algoritmo 1.4.1-1. Consumos de combustible a partir de la medición directa

Cuando los equipos que consumen combustibles, cuenten con una forma de medir y registrar adecuadamente qué y cuanto combustible utilizan, se suman los consumos de los diferentes tipos de combustible, la información probablemente se encuentre en bitácoras de operación, registros de control. El contenido de azufre (%) presente se puede obtener de certificados de calidad, de las facturas de cada uno de los combustibles, de los análisis de laboratorio y/o de los balances de materia de los procesos que los elaboran.

Si las especificaciones de la cantidad de azufre de un tipo de combustible son diferentes, entonces se debe reportar como otro tipo (por ejemplo habría 2 tipos de diesel, cada uno con diferentes porcentajes de azufre). Vea la “Metodología 2.1.1

para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes", ubicado en las metodologías y algoritmos de la tabla 2.1.1.

Se sugiere utilizar bitácora como mostrada en el siguiente recuadro, de ser posible, en una hoja de cálculo para hacer éstos automáticamente y para llevar un registro de la información con la que se obtendrá el consumo de combustible anual, útil para reportar la tabla 2.1.1.

Recuadro 7. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa

ID del Equipo de combustión	Combustible	Fuente de información (lectura de medidor, bitácora)	Consumos mensuales												Unidades	Consumo Anual (Σ consumos mensuales)
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Total																

Para reportar lo pedido en tabla 1.4.1, se hace la sumatoria por tipo de combustible. ⚠ ¡Cuidado con las unidades!, se sugiere que se realicen previamente las conversiones necesarias para homologar a la misma, todos los consumos para cada combustible. El siguiente recuadro muestra una bitácora sugerida para tal fin.

Recuadro 8. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa

Tipo de combustible	Consumo anual	Unidad
GN		m3
LP		m3
Diesel		L
Combustóleo		L
Etc.		L

Este algoritmo también sirve para generar la información requerida para la tabla 2.1.1. Ahí se cargan los consumos particulares anuales (sumatoria de los consumos mensuales) de cada equipo.

Algoritmo 1.4.1-2. Consumos de combustible a partir de compras y facturación

En una planta o sitio, si los registros de compra y operación de la planta, permiten saber cuánto combustible se "compró" y fue consumido en un período de tiempo fácilmente identificable, se suman las cantidades por tipo de combustible.

Haciendo un balance de materia simple, apoyándose en los registros correspondientes y en la medida de inventario al inicio y fin de año de reporte podrá obtener los consumos anuales.

Esta metodología podrá aplicarse también para la tabla 2.1.1, si se pueden vincular claramente los volúmenes de combustible comprado o adquirido, a los equipos que la consumen.

Ejemplo 1.4.1-2. Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación

Supóngase que una empresa del sector utiliza gas natural ha recopilado la siguiente información a partir de sus inventarios de combustible al inicio y final de año.

Registro	Tipo de combustible	Cantidad (m3, kg, ton)	Unidades
Inicio de año	GN	38,234.00	m3
23-Feb	GN	812,334.00	m3
05-May	GN	924,534.00	m3
06-Jun	GN	910,533.00	m3
18-Sep	GN	823,894.00	m3
10-Oct	GN	873,336.00	m3
20-Dic	GN	1,256,034.00	m3
Fin de año	GN	689,967.00	m3
Balance	GN	6,252,398.00	m3

Figura 18. Imagen de la hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar

Al final, haciendo un balance se obtiene el consumo de gas natural; esto es a partir de la cantidad de combustible al final del año de reporte, menos la cantidad al inicio de éste, más la suma de los registros de autoconsumos (si es que existen para el tipo de combustible utilizado), indicadas aquí por la fecha para efectos del ejemplo.

En este escenario no se puede llenar la tabla 2.1.1, donde se ejemplifican varias metodologías que pueden servir para tal fin.

Algoritmo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Cuándo no se cuenta con la cantidad total de combustible utilizado por cada equipo o etapa del proceso en el periodo de reporte, ni con la cantidad total de cada tipo de combustible usado, se puede estimar con el cálculo correspondiente de la energía consumida y el poder calorífico de cada combustible. Para lograrlo se necesita tener claro qué combustibles se utilizaron en cada equipo, la capacidad de operación de cada uno de ellos (capacidad de generar energía por unidad de tiempo), el poder

calorífico de cada tipo de combustible (energía térmica que es capaz de liberar por unidad de masa o volumen) y el tiempo de operación correspondiente. Dada la relación entre la información requerida en las tablas 1.4.1 y 2.1.1, el siguiente algoritmo y ejemplo sirve para ambas.

1. Para el caso de realizar el cálculo para la tabla 1.4.1 y 2.1.1 es necesario conseguir o tener a la mano la información que se solicita de cada equipo, si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora en una hoja de cálculo que contenga los mismos campos que se muestran en la tabla 2.1.1 del software de la COA como son: clave del equipo, punto de generación, tiempo de operación (h/año), tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, unidades de las capacidades, tipo de quemador y tipo de combustible.

2. Se multiplica capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía generada por cada equipo.

   Si un equipo utiliza dos o más tipos de combustible, se debe de tener claro con qué capacidad de operación trabaja con cada combustible y el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente.

   Por ejemplo, el tiempo que opera con el combustible A puede ser diferente al que use con el combustible B, la capacidad de diseño y de operación con uno u otro puede ser también diferente.

   Si el equipo utiliza dos o más combustibles al mismo tiempo, hay que tener claro la capacidad de operación teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación de cada tipo de quemador, para considerarlo al momento realizar los cálculos para la estimación de consumos de combustibles teóricos, además se reportará tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

3. Se divide la energía generada (por tipo de combustible) entre el poder calorífico de cada combustible utilizado en el equipo, obtenido de algún certificado u otra fuente fiable; para obtener el consumo de éste en unidades de volumen o masa por año. Hasta aquí es suficiente para lo que se pide en la tabla 2.1.1 en lo que corresponde a consumos por equipo.

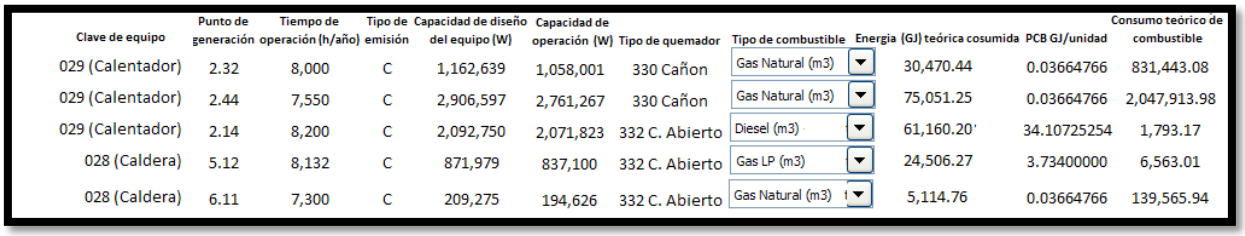
   Sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

4. Se suman los consumos de combustible de cada equipo, agrupándolos por tipo de combustible (se suman todos los equipos que consuman el mismo tipo de gas natural, carbón etc.), el resultado es lo que se carga en la tabla 1.4.1.

5. Repetir este algoritmo por cada tipo de combustible utilizado en el establecimiento

Ejemplo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Supóngase que una cierta empresa del sector utiliza equipos de combustión en su proceso. En la siguiente figura se muestra un fragmento de una hoja de cálculo utilizada para almacenar la información y hacer los cálculos a reportar.



Clave de equipo	Punto de generación	Tiempo de operación (h/año)	Tipo de emisión	Capacidad de diseño del equipo (W)	Capacidad de operación (W)	Tipo de quemador	Tipo de combustible	Energia (GJ) teórica cosumida	PCB GJ/unidad	Consumo teórico de combustible
029 (Calentador)	2.32	8,000	C	1,162,639	1,058,001	330 Cañon	Gas Natural (m3)	30,470.44	0.03664766	831,443.08
029 (Calentador)	2.44	7,550	C	2,906,597	2,761,267	330 Cañon	Gas Natural (m3)	75,051.25	0.03664766	2,047,913.98
029 (Calentador)	2.14	8,200	C	2,092,750	2,071,823	332 C. Abierto	Diesel (m3)	61,160.20	34.10725254	1,793.17
028 (Caldera)	5.12	8,132	C	871,979	837,100	332 C. Abierto	Gas LP (m3)	24,506.27	3.73400000	6,563.01
028 (Caldera)	6.11	7,300	C	209,275	194,626	332 C. Abierto	Gas Natural (m3)	5,114.76	0.03664766	139,565.94

Figura 19. Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1, ésta se editó para hacer visibles los números

El cálculo de energía utilizada se hizo considerando las conversiones propias de unidades, para este caso, un watt es un Joule por segundo, una hora son 3600 segundos, un giga Joule (GJ) son mil millones de joules ($1x10^9$), de forma general la conversión se hizo así:

$$\text{Watt} = \frac{\text{J}}{\text{s}}, (\text{Potencia en } \frac{\text{J}}{\text{s}} * \frac{3600\text{s}}{\text{hora}} * \frac{\text{Horas de Op}}{\text{año}}) / 1\text{x}10^9 = \text{energía en GJ/año}$$

La información de los combustibles fue tomada del (IPCC, 2003) y la hoja de cálculo usada marca las unidades en las que está el cálculo realizado de forma automática por la misma.

Si llegara a haber combustibles propios en esta industria (como es común en la industria del petróleo, metalúrgica y química), se puede usar la información que se tenga sobre ellos en particular (poder calorífico y factores de emisión de contaminantes) si es que son mejores que los encontrados en la literatura, incluso se alienta a que se publiquen de ser viable. Previo aviso a la autoridad para que ésta determine si procede algún trámite en la materia.

Para obtener la masa (o volumen) del combustible usado, se divide la energía obtenida entre el poder calorífico por unidad indicada en la selección del combustible (m^3, ft^3, kg, ton etc.):

$$\frac{\frac{GJ}{año}}{\frac{GJ}{unidad}} = \frac{unidad}{año}$$

La información a reportar en la tabla 1.4.1 se infiere directamente de la figura anterior (de la hoja de cálculo), se consumieron 3,018,923m^3 de gas natural en dos calentadores y una caldera mas 1,793.17m^3 de diesel y 6,563.01m^3 de gas LP. Adicionalmente se ingresa él % de azufre de cada combustible, el dato se copia de la fuente (certificados de calidad por ejemplo).

Para el caso de instalaciones de la industria automotriz los calentadores y calderas son equipos que se a utilizan se deben reportar en esta sección.

La información de esta tabla debe de ser congruente con la ingresada en la 2.1.1 y como se puede ver, este ejemplo aplica también para dicha tabla, la diferencia fundamental es que en la 1.4.1 se reporta el total de cada tipo de combustible y en la 2.1.1 se detalla por equipos y se vincula al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).

Tabla 1.4.2. Consumo anual de energía eléctrica

Para esta tabla es necesario revisar los documentos que contengan la información, (recibos de energía eléctrica), si es necesario, hacer sumas (cuidar las unidades) y hacer la captura.

Para el caso de las empresas que generen energía eléctrica a partir de otras fuentes que no sean combustibles fósiles, como por ejemplo a partir de desechos o sistemas de recuperación de energía, entonces se debe especificar en el apartado de "observaciones".

La recopilación de información se puede hacer mediante una hoja de cálculo a manera de bitácora de registro de consumos de energía eléctrica, para obtener el dato de consumo anual que debe reportar en la COA.

Recuadro 9. Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Mes	Factura	Consumo*
Enero		
Febrero		
Marzo		
Abril		
Mayo		
Junio		
Julio		
Agosto		
Septiembre		
Octubre		

Mes	Factura	Consumo*
Noviembre		
Diciembre		
Total		

* Kiliwatt/hora, Watt/hora, Megawatt/hora

REGISTRO DE EMISIONES DE CONTAMINANTES A LA ATMÓSFERA

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

Para la elaboración de esta sección es conveniente haber calculado y obtenido con anterioridad los datos siguientes:

- Consumo de combustible en los equipos de combustión,
- Número de chimeneas y ductos de salida que tiene la empresa y establecer sus características (diámetro y altura, entre otros),
- Identificar la normatividad aplicable a los equipos y actividades del establecimiento generadores de emisiones a la atmósfera,
- Identificar los contaminantes atmosféricos emitidos y los normados, según los equipos y actividades,
- Identificar los equipos de control de emisiones, instalados en la planta.

El siguiente recuadro presenta un resumen de la información requerida, sus fuentes, los errores más comunes y los medios disponibles para eliminarlos:

Recuadro D. Información para reportar la Sección II de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Tabla 2.1.1. Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes	
Información que se solicita: clave del equipo o maquinaria, punto de generación, tiempo de operación, tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, equipo de combustión y/o actividad que genera emisiones a la atmósfera, tipo de quemador y consumos de combustibles por equipo	
Documentos de soporte y referencias: DFPs, DTIs, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan emisiones a la atmósfera, manual de diseño del equipo u hojas técnicas de los equipos, documentos con información de características de los equipos.	
• Incongruencia en el tipo de combustibles reportados • Incongruencia entre el consumo anual de combustible vs los consumos parciales por equipo, ⚠ La información de las tablas 1.4.1 y 2.1.1 debe ser congruente o aclararse porque no en el apartado de "observaciones". • Se reporta el consumo anual de uno o más combustibles sin definir en qué equipos se consumen • Se reporta un consumo global de combustible pero esta cantidad es reportada como consumo de cada equipo. • No se reporta ningún combustible en la tabla 1.4.1 sin embargo sí en la 2.1.1. • Incongruencias sobre los datos de capacidad, horas de operación y tipo de combustible usado, ⚠ La estimación del consumo energético para cada uno de los	**Algoritmo 2.1.1.** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Recuadro 10.** Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica **Metodología 2.1.1.** para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes **Figura 15.** Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible **Ejemplo 2.1-1** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Figura 16.** Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
equipos, deberá considerar la capacidad de operación del equipo y el tiempo de operación. • Se reporta la capacidad del lo(s) equipo(s) de combustión y horas de operación pero omiten el consumo de combustible • En el diagrama de flujo se indica que hay consumo de combustible pero no se ve reflejado en esta.	
Tabla 2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas en la tabla 2.1.1	
Información que se solicita: ducto o chimenea, punto de emisión, punto(s) de generación relacionados, alturas, diámetro interior o diámetro equivalente, velocidad de flujo de gases, presión de gases, fracción seca, gasto volumétrico, temperatura de gases de salida	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera	
• Omisión o valor "cero" de alguno de los parámetros como: diámetro, velocidad, gasto volumétrico o temperatura • El Gasto volumétrico no es congruente debido a consideraciones erróneas en las magnitudes de velocidad, diámetro y conversiones • Elección incorrecta u omisión de los puntos de generación relacionados con los puntos de emisión • Considerar erróneamente las unidades fijas establecidas en la COA	**Figura 17.** Características de la chimenea. **Recuadro 12.** Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA **Figura 18.** Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas
Tabla 2.2. Contaminantes atmosféricos normados	
Información que se solicita: punto de emisión, equipo o actividad sujeto a norma aplicable, parámetros normados, valor máximo permisible, monitoreos, sistema o equipo de control	
Documentos de soporte y referencias: NOM-043-SEMARNAT-1993 Emisiones a la atmósfera de partículas de fuentes fijas. NOM-085-SEMARNAT-2011.Contaminación atmosférica, niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición, NOM-121-SEMARNAT-1998 que trata sobre la emisión de COVs durante el recubrimiento de carrocerías Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única, manual de diseño u hojas técnicas de los equipos de control, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos de control	
• Asignación incorrecta de unidades de acuerdo a lo establecido en la NOM • Omisión de los monitoreos realizados, reportando solo los promedios • Cálculo erróneo de los promedios de los datos de monitoreo • Error en el reporte de monitoreo de años anteriores • Los equipos de control se consideran sujetos a norma (no es correcto!) • Omisión del reporte de parámetros normados • No se reportan todos los equipos sujetos a evaluación • Omisión de los equipos que no fueron monitoreados por realizar monitoreos representativos de algunos equipos	**Algoritmo 2.2.** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. **Ejemplo 2.2-1.** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. **Algoritmo 2.2-1.** Cálculo del promedio de mediciones directas **Recuadro 16.** Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos. **Ejemplo 2.2-2.** Cálculo del promedio de mediciones directas **Figura 19.** Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera **Figura 20.** Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera.

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
• Omisión de parámetros específicos condicionados a través de la LAU • Inconsistencia entre el contaminante y el equipo de control reportado. • No se cumple la frecuencia de monitoreo establecida en la norma aplicable	
Tabla 2.3. Emisiones anuales	
Información que se solicita: contaminante, punto de emisión, emisión anual y método de estimación	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera, datos históricos, condiciones de operación e información de corrientes de proceso, compilado de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010a), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes, Australia (NPI, 2010), factores de emisión del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, 2003), (IPCC, 2006) para los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo de Gases de Efecto Invernadero del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD) (GHGI, 2010). Documentos de referencias de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF”.	
• La magnitud de la emisión reportada no corresponde con el consumo de combustible, ya sea determinada por el uso de factores u otros métodos utilizados por el establecimiento • No se reportan los contaminantes que son inherentes al tipo de combustible y/o a la normatividad aplicable • Selección errónea de unidades • Selección incorrecta de los puntos de emisión • Selección incorrecta del factor de emisión utilizado para la estimación de emisiones anuales • Las emisiones de los contaminantes normados no se determinan a partir de los datos de concentración obtenidos por medición directa. • Se omiten las emisiones generadas por los equipos presentes en el esquema de monitoreos representativos.	**Metodología 2.3.** general para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Algoritmo 2.3-1.** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Ejemplo 2.3-1.** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Algoritmo 2.3-2.** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión **Ejemplo 2.3-2.** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas) **Ejemplo 2.3-3.** Estimación de emisiones de una operación de aplicación de pinturas en la industria automotriz a partir de factores de emisión **Ejemplo 2.3-4ª.** Uso de factores de emisión para el cálculo de emisiones de COVs de una operación de recuperación de solventes **Algoritmo 2.3.3.** Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos **Ejemplo 2.3-5a y 2.3-5b.** Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos **Algoritmo 2.3-4.** Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales **Ejemplo 2.3-4b** Uso de un balance de materiales de la operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar **Ejemplo 2.3-6** Estimación de emisiones de COVs en una operación de pintado y recubrimiento de automóviles a partir de un balance de materiales **Ejemplo 2.3-7.** Estimación de emisiones de fibras de asbesto en la fabricación de autopartes que las

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	incluyen a partir del balance de materiales **Ejemplo 2.3-4c.** Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados **Ejemplo 2.3-8ª.** Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-8b.** Estimación de emisiones por especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-9.** Cálculo de emisiones de un solvente mediante la estimación del coeficiente de transferencia de materia **Ejemplo 2.3-10.** Cálculo de la emisión de COVs de una operación de pintado de vehículos a partir de diversos cálculos de ingeniería

Metodologías y memorias de cálculo

Tabla 2.1.1. Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes

En esta tabla se reporta información muy relacionada con el apartado 1.4.1, por lo que la forma de obtenerla es parecida (y además debe de ser congruente con esta última); a continuación se presentan diversas metodologías que pueden ser de utilidad para diferentes casos.

Una vez que se tiene a la mano la información que se solicita de cada equipo como la clave del equipo o actividad, punto de generación (el cual debe estar relacionado con el diagrama de funcionamiento de la COA.), tiempo de operación (h/año), tipo de emisión (conducida, fugitiva, a cielo abierto), capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo (igual o menor a la de diseño), unidad (CC, MJ/hora etc.), tipo de quemador (frontal, atmosférico, tangencial etc.) y el tipo de combustible usado, se puede proceder al cálculo del consumo de combustible por equipo.

Nota: Si un equipo utiliza 2 combustibles, se puede reportar como “2” equipos, teniendo en cuenta el tiempo de operación y la potencia térmica (cuanto calor genera por unidad de tiempo a partir de qué combustible, ver metodología 2.1.1 más adelante).

Medición directa del consumo de combustible

Igual que la presentada para la tabla 1.4.1 si es posible medir directamente cuanto combustible gasto cada equipo, el dato se carga en esta tabla.

Compras de combustibles

Igual que la que se vio para la tabla 1.4.1 siempre y cuando sea posible.

Estimación indirecta por energía consumida teórica

Ver las metodologías de estimación para la tabla 1.4.1.

Algoritmo 2.1.1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo

En el supuesto de que se obtenga la información del total de combustibles utilizados en el año pero no se cuente con la información de la capacidad calorífica de éstos, entonces a partir del cálculo de la energía teórica consumida total y las correspondientes fracciones de ésta por equipo, se puede asignar un consumo a cada uno de éstos, el algoritmo es parecido al de la metodología anterior.

1. Obtener consumo total por tipo de combustible (gas natural, diesel, carbón etc.), este dato debe de ser igual con el reportado en la tabla 1.4.1.

   Si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora que contenga los mismos campos que la misma mostrada en el software de la COA como la mostrada a continuación.

Recuadro 10. Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica

							Equipo de combustión			
Clave del equipo maquinaria o actividad	**Punto de generación**	**Tiempo de operación (h/año)**	**Tipo de emisión**	**Capacidad de diseño**	**Capacidad de Operación**	**Unidad**	**Tipo quemador**	**Consumo Combustible**	**Tipo Combustible**	**Unidad**

2. Se multiplica la capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía teórica utilizada por cada equipo.

   Si un equipo utiliza dos o más tipos de combustibles, (opera con uno a la vez o varios al mismo tiempo) se debe de tener claro cuál es la capacidad operación, teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación para cada combustible, el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente (ver nota del paso 6 de este algoritmo más adelante).

3. Se suma la energía teórica de cada equipo, para obtener el total teórico de energía consumida.

4. La energía utilizada por equipo se divide entre el total teórico, obteniéndose una fracción (número entre cero y uno), que corresponde al consumo proporcional del tipo de combustible que se está analizando (gas natural, gas LP, carbón etc.).

5. Se multiplica cada fracción de consumo energético por el total del consumo de combustible en cuestión, mismo que debe estar reportado en la tabla 1.4.1, los resultados son los que se ingresan a la COA.

6. Este algoritmo se repite para cada tipo de combustible, como ya se mencionó, sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se realizará el cálculo correspondiente para cada combustible y se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente.

Metodología 2.1.1 para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes

Para aquellos equipos que consumen más de 1 combustible se recomienda indicar este equipo desde el diagrama de funcionamiento a través de un bloque y por cada combustible utilizado generar un bloque adicional, tomando como referencia para su identificación el mismo número que se generó para indicar al equipo, seguido por un número adicional consecutivo iniciando por el número 1 para el primer combustible utilizado, el número 2 para el segundo combustible utilizado, y así sucesivamente; de tal manera que en esta tabla (la 2.1.1) quedarán indicadas las características de operación del equipo conforme a cada tipo de combustible utilizado, de acuerdo a la siguiente figura:

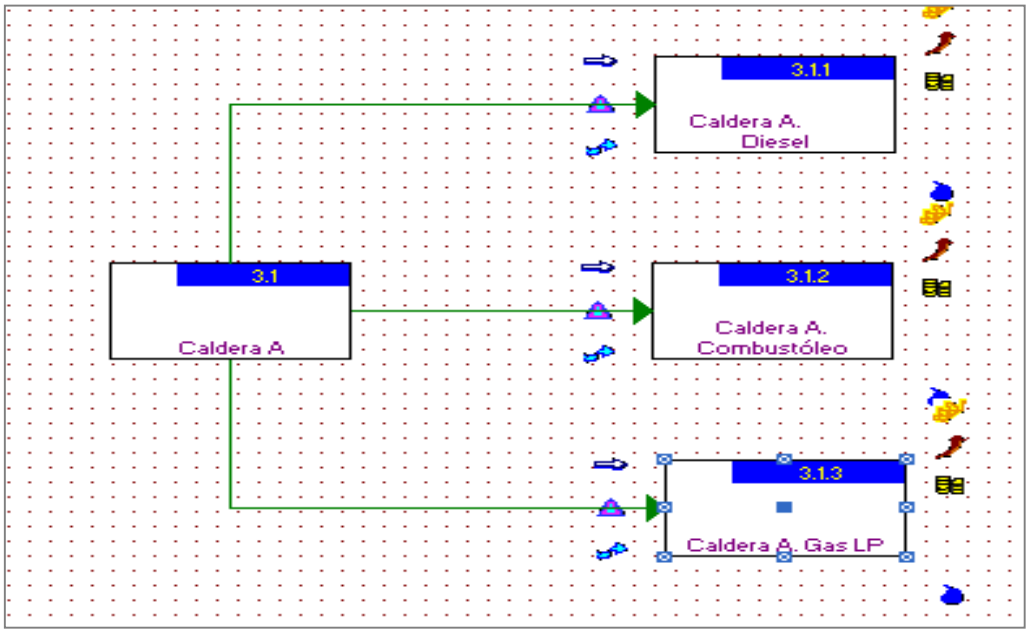


Figura 20. Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible

El bloque general es el 3.1, mientras que los bloques 3.1.1, 3.1.2 y 3.13 son los insertados para subsanar la pequeña deficiencia del software y permitir capturar la información de equipos con estas características.

Ejemplo 2.1-1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo

Supóngase que una cierta empresa del sector utiliza equipos de combustión en su proceso para este ejemplo. La siguiente figura muestra una hoja de cálculo que se usó como apoyo para llenar la tabla 2.1.1 de la COA haciendo la estimación con el algoritmo descrito, en ella está la información colectada junto con los cálculos realizados.

Clave del equipo maquinaria o actividad	Punto de generacior	Tiempo de op (h/año)	Tipo de emisión	Cap diseño	Cap Op	Unidad	Energia Con. MJ/año	Fraccion EC.	Tipo quemador	Consumo Comb	Tipo Combustible	Unidad
028	2.3	8,600	C	990	901	MJ/h	7,747,740	0.054	332 C. Abierto	211,411.61	GN	m3
028	2.4	8,600	C	3,200	3,040	MJ/h	26,144,000	0.181	332 C. Abierto	713,388.05	GN	m3
028	2.5	8,600	C	13,000	12,870	MJ/h	110,682,000	0.766	332 C. Abierto	3,020,165.87	GN	m3
028	2.3	8,000	C	1,050	1,008	MJ/h	8,064,000	0.294	330 Cañon	236.43	DI	m3
028	2.4	7,543	C	1,200	1,128	MJ/h	8,508,504	0.310	330 Cañon	249.46	DI	m3
028	2.5	7,765	C	1,500	1,395	MJ/h	10,832,175	0.395	330 Cañon	317.59	DI	m3
029	2.9	8,500	C	6,000	5,820	MJ/h	49,470,000	0.225	330 Cañon	13,248.53	LP	m3
029	2.11	7,550	C	7,000	6,370	MJ/h	48,093,500	0.218	330 Cañon	12,879.89	LP	m3
029	2.12	7,789	C	8,000	7,440	MJ/h	57,950,160	0.263	330 Cañon	15,519.59	LP	m3
029	2.13	7,344	C	9,000	8,820	MJ/h	64,774,080	0.294	330 Cañon	17,347.10	LP	m3

Figura 21. Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión.

La energía consumida es el producto de multiplicar el tiempo de operación (horas por año) por la capacidad de operación, es decir la capacidad real que tiene el equipo, misma que frecuentemente es menor a la de diseño:

$$\text{Capacidad de operación } \frac{\text{MJ}}{\text{h}} * \frac{\text{horas de op}}{\text{año}} = \text{Energía Consumida } \frac{\text{MJ}}{\text{año}}$$

Para calcular la fracción de energía consumida, se hizo la suma por tipo de combustible, a partir de la capacidad de operación o energía consumida real de cada equipo, obteniendo el total de energía consumida, para el caso del gas natural (GN) se sumó 7,747,740 MJ/año más 26,144,000MJ/h más 110,682,000MJ/año, dando un total de 144,573,740 MJ/año provenientes del consumo de este combustible, se hizo lo mismo para los otros de forma automática en la hoja de cálculo.

Luego se hizo la división de la energía consumida por año en cada equipo entre el total de energía consumida, para el mismo caso del gas natural se dividió 7,747,740, 26,144,000 y 110,682,000 entre 144,573,740 MJ/año, para obtener las fracciones 0.054, 0.181 y 0.766 (redondeado a 3 cifras decimales) respectivamente, se hizo lo mismo con los otros combustibles.

Ahora, con las fracciones calculadas y la información de los totales de consumo de combustibles (que deben ser los congruentes con los capturados en la tabla 1.4.1 de la COA), mostrados a continuación.

Recuadro 11. Resultados del cálculo del consumo de combustible estimando el consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
Gas natural	3,944,965.54	m^3
Diesel	803.49	m^3
Gas licuado de petróleo (LP)	58,995.11	m^3

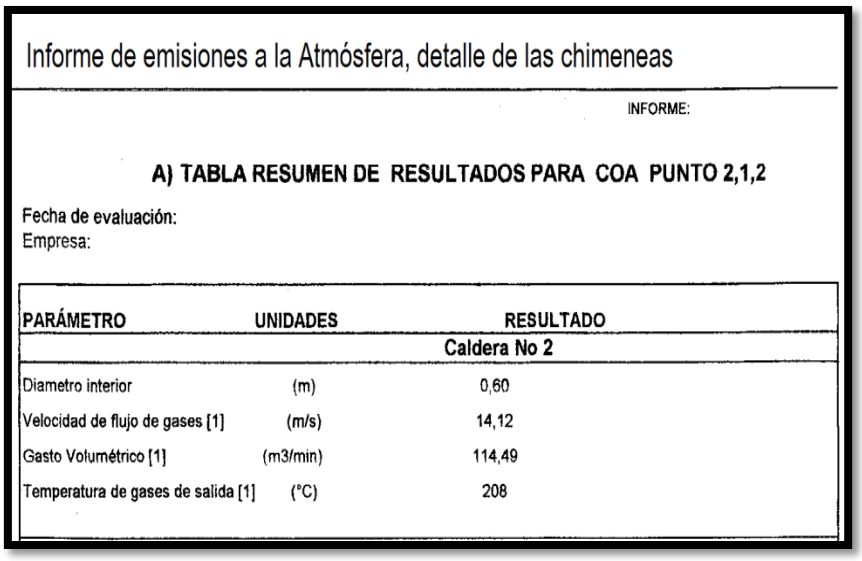
Nota: Las cantidades de cada combustible, son congruentes con los poderes caloríficos brutos obtenidos del (IPCC, 2003) para el gas natural se tiene un PCB de 0.037GJ/ton, para el diesel es de 34.107GJ/m^3 y el gas LP es de 3.734GJ/m^3.

Se calcula cuánto combustible de cada tipo se utilizó en cada equipo al multiplicar el total de cada tipo de combustible por la correspondiente fracción para el equipo en cuestión, nuevamente, para el caso del gas natural, hay 3 equipos que lo consumieron, el cálculo consiste en multiplicar 0.054, 0.181 y 0.766 por el total del consumido en la instalación (3,944,965.54m^3), dando 211,411.61, 713,388.05 y 3,020,165.97m^3 consumidos respectivamente, se sigue el mismo procedimiento con los otros combustibles y equipos.

Tabla 2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas

Esta tabla requiere de información sobre las chimeneas y ductos que conducen las emisiones generadas en el proceso productivo, en este caso, en las instalaciones de la industria automotriz, la metodología a seguir es conseguir la información adecuada y capturarla.

Algunos de los documentos de donde se puede extraer la información son los estudios de muestreo de contaminantes, mismos que muchas veces traen información resumida explícitamente para llenar esta tabla de la COA, en la siguiente figura se muestra un ejemplo.



Informe de emisiones a la Atmósfera, detalle de las chimeneas

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS PARA COA PUNTO 2,1,2

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	UNIDADES	RESULTADO
		Caldera No 2
Diametro interior	(m)	0,60
Velocidad de flujo de gases [1]	(m/s)	14,12
Gasto Volumétrico [1]	(m3/min)	114,49
Temperatura de gases de salida [1]	(°C)	208

Figura 22. Características de la chimenea. Apartado de las características y condiciones de una chimenea, obtenidas de un estudio de emisiones a la atmósfera, solicitado por una empresa, en el cual se observa que se pidió al laboratorio, detallar información requerida por la tabla 2.1.2 de la COA

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en el siguiente recuadro.

Recuadro 12. Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA

Ducto o chimenea	Punto de emisión	Puntos de generación relacionados	Altura 1 (m)	Altura 2 (m)	Diámetro interior o equivalente (m)	Velocidad de flujo de gases (m/s)	Presión (mmHg)	Frac seca (%)	Gasto volumétrico (m3/min)	Temperatura de gases de salida (°C)

Para reportar las alturas 1 y 2 de la chimenea (en metros), considere, que la altura 1 es la altura en metros de la chimenea o ducto de emisión medida a partir del nivel de piso y la altura 2 es la altura de la chimenea o ducto de emisión medida después de la última perturbación a la salida de la pluma de gases, tal como se muestra en la siguiente figura:

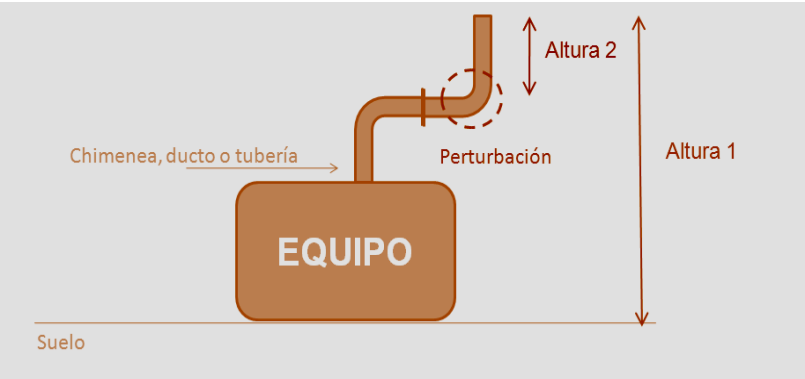


Figura 23. Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas

Para mayores detalles con respecto a las especificaciones que deben guardar las chimeneas, consultar las normas técnicas NMX-AA-009-1993-SCFI y NMX-AA-023-1986.

Esta información está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento de la COA (apartado 1.1). Cada chimenea puede indicarse con un bloque y debe estar relacionada con otros bloques que describen a una o varias actividades del proceso o servicios auxiliares que generan emisiones, siempre y cuando éstas sean conducidas a través de la chimenea referida.

Tabla 2.2. Contaminantes Atmosféricos Normados

Esta tabla pide información sobre los contaminantes emitidos o descargados a la atmósfera que son solicitados por normas (parámetros normados), para llenarla se necesita tanto de recopilar información propia de dichos parámetros normados como llevar a cabo cálculos muy sencillos (promedio de mediciones), pedidos por las mismas normas.

A continuación se presenta una metodología sugerida para recopilar la información de los parámetros normados y otra para hacer el cálculo del promedio de las mediciones solicitadas por las diferentes normas, todo esto para poder llenar apropiadamente esta tabla.

Algoritmo 2.2. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados

1. Se identifican qué etapas y/o equipos de proceso generan emisiones a la atmosfera, para esto, la información recopilada para hacer el diagrama de operación y funcionamiento de la COA es útil.

2. Se buscan las normas que aplican a la actividad en sí, como referencia para el sector se conoce la siguiente serie de normas en materia ambiental.

    - Para los equipos de combustión en donde los gases de combustión provengan solo de los combustibles, como calentadores, calderas etc., aplica la NOM-085-SEMARNAT-2011, no existe otra norma específica para este tipo de equipos.
    - Para la emisión de partículas sólidas, provenientes de fuentes fijas se utiliza la NOM-043-SEMARNAT-1993.
    - La NOM-121-SEMARNAT-1998 para la emisión de COVs en procesos de recubrimiento de carrocerías.

3. Con la información del proceso y de las normas que le aplican, se determina qué contaminantes están específicamente regulados en las normas. El punto de emisión, que es una referencia al número de bloque del diagrama de

operación y funcionamiento del apartado 1.1 y el método de estimación (medición directa o estimación indirecta).

Cuando no aplica una norma para los contaminantes emitidos, su emisión puede ser estimada por factores de emisión, uso de datos históricos, balance de materiales, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos entre otros.

4. Para los parámetros normados se extrae de las normas el nivel máximo permisible (límite legal de la emisión), la frecuencia mínima de monitoreo y el método de evaluación (la forma en que un laboratorio debe de hacer la estimación), el método analítico puede estar detallado en otro documento, mismo que el laboratorio o empresa encargada de hacerlo debe de seguir.

⚠ Los laboratorios deben de estar acreditados por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

Ejemplo 2.2. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados

Supóngase que se tiene una instalación del sector automotriz, ubicada en la zona metropolitana del valle de México, con la obligación de reportar la COA. Partiendo de la información de proceso, se detalla el siguiente recuadro con las operaciones y equipos, misma que debe de ser congruente con el apartado 1.1 de la COA.

Recuadro 13. Listado de etapas, operaciones o equipos presentes en el proceso que son fuentes de emisión de contaminantes normados

Etapa de proceso (equipo o actividad)	# Bloque	Capacidad	Unidades	Combustible
Caldera	2.4	0.630	GJ/h	GN
Horno de tratamiento térmico	2.5	3,000,000	m^3/min	NA
Horno de fusión	2.6	875,000	m^3/min	NA
Cámara de pintado	2.7			
Cámara de encerado	2.8			

Nota: Los equipos de control de emisiones no generan contaminantes (al menos no al mismo medio que las emisiones que controlan), éstos son parte de algún otro equipo en dónde propiamente se producen (punto de generación); por ello, el equipo de control de emisiones muchas veces representa sólo el punto de emisión, que se reporta como tal en la sección II de la COA.
Nota 2: Los equipos mostrados en este ejemplo son solo aquellos que estarían sujetos a las NOMs existentes y son parte de una instalación mayor con otros procesos y unidades que no se detallan aquí para poder explicar la selección de normas más claramente.

Para identificar las normas aplicables se analiza la información obtenida en el paso anterior, éste es como sigue:

- Las calderas, generadores de vapor y calentadores de agua y aceite térmico son regulados por la NOM-085-SEMARNAT-2011 (publicada en el DOF el 2 de febrero del 2012) ya que son equipos de calentamiento indirecto. En ellos, los gases de combustión se generan a partir del combustible usado y no tocan a la corriente que calientan, sino que lo hacen a través de un material que sirve de barrera entre ambos (como el acero de un tubo).

- La emisión de partículas sólidas a la atmósfera por fuentes fijas, como los hornos de fusión y de tratamientos térmicos son regulados por la NOM-043-SEMARNAT-1993.
- Los equipos de pintado y encerado son regulados por la NOM-121-SEMARNAT-1997.

Para determinar cuáles de las emisiones de contaminantes son parámetros normados se busca en el contenido de las normas, poniendo cuidado en aquellas bases que determinan bajo qué condiciones se aplicará la norma, el recuadro siguiente muestra la información obtenida.

Recuadro 14. Relación de los puntos de generación de contaminantes, los contaminantes generados, las normas aplicables y las bases para la aplicación del nivel máximo permisible en cada caso

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Norma	Bases para la aplicación del nivel máximo permisible
2.4	Caldera de 0.63GJ/h que usa gas natural	CO	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 0.53 y 5.3GJ/h, combustible gaseoso, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible)
2.5 y 2.6	Hornos de fusión y de tratamiento térmico	PST	NOM-043-SEMARNAT-1993	Flujo de gases de 9.00 y de 23.64 Nm^3/min respectivamente para una zona crítica.
		SO_2		
		NO_x		
		Densidad de humo		
		Exceso de aire		
		Otros: Cu, Cd, Ba, Se, Ag, Hg, Ni, Al, Cr, Sb entre otros	Ninguna	
2.7 y 2.8	Cámaras de pintado y encerado	PST	NOM-043-SEMARNAT-1993	Flujo de gases de 123.14 Nm^3/min respectivamente para una zona crítica.
		COVs	NOM-121-SEMARNAT-1997	Límite de emisión de COVs para el pintado de vehículos automotrices
		Otros: según el combustible usado	Ninguna	

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.
Nota 2: Los contaminantes emitidos por el proceso que no están normados, se deben de estimar por otros medios como balance de materiales, factores de emisión, modelos matemáticos etc. (cuando sea posible hacerlo). Haciendo necesario recurrir al conocimiento del proceso y literatura específica para hacer las estimaciones.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4 etc.), la SEMARNAT pide que se usen los factores de emisión del IPCC, mismos que se resumen en el anexo II de este documento. Para los demás gases de combustión se puede usar otras fuentes como el AP42 secciones I y III. Para la estimación de dioxinas y furanos se sugiere recurrir al "Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos" que están en el **anexo II** de este documento.

Ya que se identificaron los parámetros normados se extrae la información necesaria de cada uno como el nivel máximo permisible y la frecuencia mínima de medición, hay que considerar que algunos límites máximos están en función de la capacidad del equipo, tipo de combustible, la localización geográfica de la instalación, flujo de gases, tipo de tecnología o proceso productivo, así como si se trata de una instalación existente, modificada o nueva; la información se muestra en las tablas siguientes.

Recuadro 15. Relación de los puntos de emisión, contaminantes normados, nivel máximo permisible y método de estimación y frecuencia aplicable, según las normas aplicables en cada caso

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Nivel máximo permisible	Método de estimación y frecuencia
2.4	Caldera de 0.63GJ/h que usa gas natural	CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química- Anual
		Otros: según el combustible utilizado[1]		Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.5 y 2.6	Hornos de fusión y de tratamiento térmico	PST	1200 mg/m^3 para hornos de fusión y 800 mg/m^3 para hornos de tratamiento térmico	Isocinético. NMX-AA-010
		SO_2		
		NO_x		
		Densidad de humo		
		Exceso de aire		
		Otros: Cu, Cd, Ba, Se, Ag, Hg, Ni, Al, Cr, Sb entre otros		Varía
2.7 y 2.8	Cámaras de pintado y encerado	PST	400mg/m^3	Isocinético. NMX-AA-010
		COVs	55g/m^2	Balance de materiales

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.

Nota 2: Los contaminantes emitidos por el proceso que no están normados, se deben de estimar por otros medios como balance de materiales, factores de emisión, modelos matemáticos etc. (cuando sea posible hacerlo). Haciendo necesario recurrir al conocimiento del proceso y literatura específica para hacer las estimaciones.

Algoritmo 2.2-1. Cálculo del promedio de mediciones directas

Éste permite obtener el promedio aritmético común de los datos que se toman de un estudio de laboratorio.

1. Obtener la información del laboratorio o estudio de emisiones de la empresa, para auxiliarse, se sugiere utilizar una bitácora con los mismos campos que la tabla 2.2 de la COA como la que se muestra en el siguiente recuadro.

Recuadro 16 Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos.

						Monitoreos						Sistema o equipo de control de emisiones		
Punto de emisión	**Equipo o actividad sujeto a norma**	**Norma aplicable**	**Parámetro normado**	**Valor max perm**	**Unidad**	**1**	**2**	**3**	**4**	**Valor promedio**	**Unidad**	**Clave**	**Eficiencia %**	**Método de Cálculo Eficiencia**

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) no calcula el promedio es necesario hacerlo, solamente se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, se debe de cuidar que la información corresponda al punto reportado, y que las unidades estén conforme a lo especificado en la norma correspondiente.

Ejemplo 2.2-2. Cálculo del promedio de mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 2.2 se parte de la información de los estudios de emisiones, supóngase que se cuenta con el siguiente análisis de laboratorio (ver figura siguiente) y éste es el adecuado para tomar la información (es un equipo de combustión entre 5,250 a 43,000 MJ/h de capacidad).

Estudio de emisiones a la Atmósfera

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE			RESULTADO		CONCLUSIONES
			Caldera No 2			
Óxidos de Nitrógeno.	190	ppm (v)		6,40	ppm (v)	Dentro Norma
	[1]		Emisión	0,08	kg/h	
Monóxido de Carbono	N/A	ppm		0,00	ppm	No aplica
	[2]		Emisión	0,000	kg/h	
Exceso aire	40	%		29,74	%	Dentro Norma

[1] Concentraciones a 760mmHg 25ºC y 5% de O_2
[2] Concentraciones a condiciones de evaluación

Figura 24. Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera

En éste se miden los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y exceso de aire para una caldera.

La medición de monóxido de carbono se usa para calcular el exceso de aire.

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en la siguiente figura.

						Monitoreos						control de emisiones		
Punto de emision	Equipo o act sujeto a norma	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad	Clave	Eficiencia %	Met Cal Ef
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Nox	190	ppmv	8.4	10.6			9.5	ppmv	OC1	80	DI
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Ex de aire	40	%	29.54	26.44			27.99	%	NA	NA	

Figura 25. Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera

Nótese que en la hoja de cálculo se incluyó otra medición (para poder hacer un promedio, la NOM-85 pide como mínimo una) y que el punto de emisión vincula esta tabla de la COA al apartado 1.1 de la misma, la operación es, para el caso de los NOx es (8.4 + 10.6)/2=9.5ppm, se hace lo mismo para el exceso de aire.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de los estudios reales y fue tomado antes de la publicación de la NOM-085 SEMARNAT 2011.

Tabla 2.3. Emisiones anuales

En la presente se reportan tal cual las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto los normados como los no normados, para poder llenar adecuadamente esta parte de la COA se muestran diversas metodologías para realizar los cálculos.

Metodología 2.3. General para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Para el caso de las sustancias que no están catalogadas como RETC se reportan en la tabla correspondiente (2.3 para las emisiones al aire, 3.2.3 para emisiones o transferencias a través de las descargas de agua, generadas de la operación normal etc.), pero para el caso de las sustancias RETC es importante determinar en donde se deben reportar, por lo anterior es necesario tener completa la información y los cálculos (al menos) del % de sustancias RETC, en los insumos, las emisiones a la atmósfera, las transferencias y emisiones líquidas, las transferencias de residuos peligrosos y de sustancias RETC contenidos en ellas (secciones 1.2, 1.3, 2.3, 3.2.3 y 4.1, en congruencia con las secciones 1.1, 2.2 y 3.2.1 para la operación normal). También se deben de considerar los equivalentes (emisiones y/o transferencias al aire, agua, suelo y RPs) de la operación anormal (arranques, paros y/o accidentes), para poder tomarlos en cuenta en los cálculos.

Por otra parte en las tablas 1.2 y 1.3 se reportan los insumos y productos “totales” respectivamente, mientras que en la tabla 5.1, solo se debe reportar la masa de la sustancia RETC contenida en ellos (si es el caso), dicha cantidad, debe estar basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Una situación similar ocurre entre la tabla 4.1 y la 5.2, pues en la tabla 4.1 se reporta la cantidad total de residuo peligroso generado, mientras que en la tabla 5.2 sólo se debe reportar (en transferencias) la cantidad de la sustancia RETC contenida en el residuo, basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Se sugiere ver la metodología 5.2 para tener más claro en donde reportar cada cosa, el resto de las metodologías expuestas para la tabla 2.3, 3.2.3 y 4.1 ayudan a obtener la información con la cual se evaluará en qué tabla se reportan los contaminantes (todas las metodologías expuestas en el presente documento en las diferentes secciones, son complementarias ya que sirven para determinar los totales necesarios para tomar las decisiones).

Para comenzar con el análisis de la información solicitada en la tabla 2.3, donde se reportan las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto para los contaminantes normados como los no normados. A continuación se muestra un ejemplo de estimación de emisiones a partir de datos obtenidos por medición directa.

Algoritmo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Generalmente, los laboratorios que hacen muestreos de contaminantes atmosféricos, los reportan en unidades como partes por millón en volumen o mg/m^3 por lo que hay que convertir dichas unidades a masa por año (kg/año, ton/año etc.).

1. Se consiguen los pesos moleculares de las sustancias que se van a utilizar,

para calcularlos, se utiliza una tabla periódica de elementos para obtener las masas atómicas de los elementos que integran una molécula, mismas que al sumarse constituyen el dato deseado.

2. Se obtiene el volumen molar a condiciones que reporte el laboratorio, generalmente se reportan las cantidades bajo condiciones estándar, que corresponden a 25ºC (298.15K) y 760mmHg (una atmósfera de presión), para esto se puede utilizar la ecuación de gases ideales con una R = 0.082 Latm/(molK):

$$\text{Volumen molar} = \frac{\text{NRT}}{\text{P}} = \frac{(1\text{mol})(298.15\text{K})(0.082\text{Latm/molK})}{1\text{atm}} = 24.47\text{L}$$

3. Se divide el peso molecular del contaminante entre el volumen molar, para obtener la masa (gramos, libras, toneladas etc.) contenidas por cada unidad de volumen (g/L kg/L); como ya se explicó, generalmente se va a trabajar con g/mol, l/mol y g/L para cada caso.

   Un mol de cualquier gas, ocupa el mismo volumen, solo determinado por su temperatura y presión.

4. Una parte por millón en volumen es equivalente a una fracción de 1/1000,000 del volumen considerado, “n” partes por millón equivalen a una fracción de n/1000,000 del volumen considerado.

5. Se toma la concentración en ppm volumen promedio (reportados en la tabla 2.2 de la COA) y se aplican los pasos anteriores, así como las equivalencias de unidades necesarias (1,000L igual a un m^3, 1000mg igual a un gramo):

$$\frac{\text{X mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{Peso Molecular g/mol}}{\text{Volumen molar L/mol}} * \frac{\text{C ppm}}{1\text{x}10^6} * \frac{1{,}000\text{L}}{\text{m}^3} * \frac{1{,}000\text{mg}}{\text{g}} = \frac{\text{C} * \text{PM}}{24.47}$$

   En la ecuación anterior la “C” representa la concentración en ppm volumen y la “X” el valor (a calcular) de la concentración en mg/m^3, como podrá notarse, todas estas operaciones son iguales a multiplicar la concentración de partes por millón en volumen, por el peso molecular de la sustancia en sí y dividir el producto anterior entre el volumen molar a condiciones estándar (para este caso).

6. Para transformar la concentración expresada en mg/m^3 a unidades de emisión por año (kg/año por ejemplo) se multiplica la concentración promedio del contaminante por el flujo de los gases de chimenea (generalmente en m^3/min) por el tiempo de operación al año (horas) por el factor de conversión de mg a kg (un kg tiene 1,000,000 miligramos) y de minutos a horas (una hora tiene 60 minutos):

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{X\ mg}{m^3} * \frac{F * m^3}{min} * \frac{T\ horas}{año} * \frac{60min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg}$$

En la ecuación anterior la “E” representa la emisión del contaminante en cuestión en kg/año, la “X” representa la concentración del contaminante en mg/m^3, la “F” representa el flujo de salida de la emisión con el contaminante en m^3/min (unidad común), la “T” es el tiempo de emisión que debe ser prácticamente igual al tiempo de operación del equipo o etapa de proceso que produce o libera el contaminante.

7. Se repite el procedimiento para cada punto de emisión del mismo contaminante y para cada tipo de contaminante (todos sus puntos de emisión), y se capturan en la tabla 2.3 (una hoja de cálculo puede ayudar mucho para realizar este algoritmo o algún otro para ajustar las unidades de las mediciones).

Ejemplo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Para ejemplificar el algoritmo anterior, supóngase una empresa del sector va a realizar la siguiente conversión de unidades sobre un parámetro normado. Para hacerlo, se usó la una hoja de cálculo como apoyo mostrada en la siguiente figura.

R=	0.082148 Latm/molK		P=	1 atm	V	
T=	298.15 K		N=	1 mol	24.49	L
Parametro normado	PM (g/gmol)	Tiempo de op (horas/año)	C PPMv	F m3/min	X mg/m3	E kg/año
SO2	64.05	4,147.00	345.00	3,187.57	902.21	715,568.87

Figura 26. Hoja de cálculo para la estimación de contaminantes por medición directa

Para este caso, el parámetro normado es el dióxido de azufre, cuyo peso molecular es de 64.05g/mol (se deja al lector comprobarlo), el tiempo de operación, la concentración promedio (base seca) y el flujo de los gases de salida se fijaron arbitrariamente para fines de este ejemplo.

Con los datos en la parte superior de la figura se calculó el volumen molar a las condiciones dadas (estándar), para calcular la concentración en mg/m^3 se hizo el siguiente cálculo:

$$\frac{\mathrm{X\ mg}}{\mathrm{m^3}} = \frac{\mathrm{C} * \mathrm{PM}}{24.4483} = \frac{345\mathrm{ppmv} * 64.05\mathrm{g/mol}}{24.47\mathrm{L/mol}} = \frac{902.21\mathrm{mg}}{\mathrm{m^3}}$$

Para calcular la emisión final se multiplica el flujo, por el tiempo de operación, por la concentración anterior.

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{902.21\ mg}{m^3} * \frac{3{,}187.57 * m^3}{min} * \frac{4{,}147\ horas}{año} * \frac{60 min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg} = \frac{715{,}568.87 kg}{año}$$

Factores de emisión

Son números que relacionan alguna variable del proceso con la emisión de algún contaminante o familia de contaminantes específicos, básicamente lo que hay que hacer es seleccionar el factor de emisión adecuado para la emisión a estimar y hacer el cálculo con la variable correcta del proceso, misma que está en función de la forma en la que se obtuvo el factor de emisión. Para estimar las sustancias emitidas que no están normadas, considere el siguiente algoritmo.

Algoritmo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión

1. Buscar en la literatura los factores de emisión de utilidad para estimar las emisiones que no fueron obtenidas por medición directa, usualmente se usan aquellos del AP-42 de la USEPA (EEUU), NPI de Australia, los del IPCC, la información contenida en los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de Unión Europea y los homónimos correspondientes a varios países Europeos (como Alemania y España) entre otros.

2. Dentro de la literatura, encontrar el factor de emisión más adecuado para la estimación a realizar.

3. Determinar qué variable hay que conocer para usarse con el factor y la forma en la que se debe hacer el cálculo, esto es muy importante ya que se necesitará conocer el valor de la variable de proceso aplicable y como es que el autor (del factor de emisión) hizo la relación entre ellos.

   Usualmente las variables de proceso relacionadas a los factores de emisión son la cantidad de combustible o materia prima consumida, así como la producción y la operación a realizar es una simple multiplicación.

4. Si hay un método de control de emisiones (disminución o eliminación), para la que se está estimando (hay que cerciorarse de que dicho método tiene algún efecto sobre la emisión que se está calculando), se añade al cálculo, usualmente mediante otra multiplicación y/o división:

   $$\mathrm{Ex} = \mathrm{NA} * \mathrm{FE} * (1 - \mathrm{E})$$

   Donde Ex es la emisión del contaminante “x”, NA es la variable de proceso ligada al factor, FE es el factor de emisión y E es la eficiencia del equipo de control en fracción, si se utiliza % E tiene que dividirse entre 100.

Ejemplo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas)

Supóngase que se tienen 2 equipos de combustión en una empresa del sector. Para calcular las emisiones de CH_4, que es un contaminante no normado de efecto invernadero, se usaron factores de emisión que toman cuenta el combustible usado (gas natural y diesel), las operaciones se realizaron para este ejemplo en una hoja de cálculo como la mostrada en la siguiente figura.

Clave de equipo	Tipo de combustible	Combustible usad (en unidades mostradas)	PC GJ/unidad	Energia utilizada (GJ/año)	FE CH4 KgCH4/GJ	Eficiencia EC fracción	emisión kgCH4etq/año
028 Caldera	Gas Natural (m3)	211,345	0.03664766	7,745.30	1.00E-03	0.00	7.75
029 Calentador	Diesel (m3)	2,543,211	34.10725254	86,741,939.83	2.00E-04	0.00	17,360.00

Figura 27. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación del ejemplo mediante factores de emisión, de la emisión de metano a la atmósfera en calentadores y calderas

Los factores de emisión utilizados son los reportados por el IPCC (IPCC, 2003) por ser el metano un gas de efecto invernadero, ya que para calcular estas emisiones se pide utilizarlos (SEMARNAT, 2010c).

Puesto que los factores de emisión están en función de la cantidad de la energía obtenida a partir de ellos (GJ), en el cálculo se incluyeron los poderes caloríficos de los combustibles utilizados, al multiplicar este factor por la cantidad de combustible utilizado (en el año de reporte), se obtiene la energía utilizada.

Ya que los factores de emisión no incluyen el equipo de control de emisiones, es necesario conocer la eficiencia de éste en la disminución del contaminante a estimar, para efectos de este ejemplo, se tomaron valores de cero para la caldera y el calentador. El dato del consumo de combustible debe de ser congruente con la información capturada en la tabla 1.4.1 y 2.1.1.

La hoja de cálculo que se utilizó, realiza en forma automática el siguiente cálculo:

$$E_{CH4}=NA*PC_{com}FE_{CH4}(1-Ef_{CH4})$$

$$E_{CH4}=\left(211{,}345\frac{m^3}{\text{año}}\right)\left(0.037\frac{\text{GJ}}{m^3}\right)\left(1X10^{-3}\frac{\text{kgCH4}}{\text{GJ}}\right)(1-0.0)=7.75\frac{\text{KgCH4}}{\text{año}}$$

Como se puede ver, el cálculo se realizó para la caldera de gas natural, la E_{CH4} representa la emisión de metano, NA el consumo de combustible en el periodo de reporte, PC_{com} el poder calorífico para el tipo de combustible usado y Ef la eficiencia del equipo de control de emisiones (para metano), el mismo cálculo se utilizó para el otro calentador.

Ejemplo 2.3-3. Estimación de emisiones de una operación de aplicación de pinturas en la industria automotriz a partir de factores de emisión

Para el caso de la aplicación pinturas, se hace exactamente lo mismo pero con el factor de emisión adecuado, para este caso los tomados del NPI de Australia servirán (NPI, 1999a).

Supóngase que una empresa que arma vehículos automotrices labora 8,700 horas al año y que aplica una capa de electrodeposición catódica, otra spray a base de solvente y otra de laca a todos sus vehículos, utilizando una hoja de cálculo con los factores de emisión mostrados el resultado será:

Tipo de recubrimiento	recubrimiento aplicado	horas de OP/año	FE kgCOVs/unidad	Eficiencia EC fracción	emisión kgCOVs/año
Recubrimiento primario	Electrodepositación catódica	8,700	12	0.00	104,400.00
Recubrimiento guia	Spray a base de solvente	8,700	104	0.00	904,800.00
Recubrimiento superior	Laca	8700	1,208	0.00	10,509,600.00

Figura 28. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación del ejemplo mediante factores de emisión.

Puesto que los datos son en horas de operación al año y no se cuenta con algún equipo o sistema de control para reducir las emisiones de COVs, el cálculo para la emisión de COVs por la electrodeposición catódica es:

$$E_{COVs} = \left(8700 \frac{h}{año}\right)\left(12 \frac{kgCOVs}{hora}\right)(1\text{-}0.0) = 104{,}400 \frac{KgCOVs}{año}$$

Se hace lo mismo para el recubrimiento guía y el recubrimiento superior.

Ejemplo 2.3-4ª. Uso de factores de emisión para el cálculo de emisiones de COVs de una operación de recuperación de solventes

Como ya se ha visto, el uso de solventes en la industria en general es muy común, ya que permiten el transporte de materia y energía. Dada la importancia económica, técnica y ambiental de estos insumos en muchas industrias, la recuperación de los solventes usados se hace indispensable. Este ejemplo, es el primero de una serie, que ilustran diferentes aspectos del cálculo y capadura de la información requerida por la COA, se han colocado en el orden actual para que sigan la estructura de esta guía, los cálculos se pueden realizar en el orden que sea más adecuado para quien los haga, siempre y cuando estén bien hechos y la memoria de cálculo sea clara (en caso de ser necesaria).

La serie se compone de los ejemplos 2.3-4a, 2.3-4b, 2.3-4c y 2.3-4d (renombrado como 5.3-3 por ubicarse en la sección V y contribuir más a esa sección) para mostrar el uso de factores de emisión, balances de materiales, cálculos de ingeniería e

información y cálculos de la prevención y manejo de la contaminación realizada en la empresa, además, cada ejemplo hace las menciones necesarias de donde se reportan los diferentes aspectos del cálculo planteado como ejemplo.

Nota técnica: El sistema de separación de esta mezcla de solventes puede llegar a ser relativamente complicado (de describir) dada las similitudes entre varias de las sustancias usadas como ejemplo, más allá de la complejidad de la separación y los costos que ella pudiera representar (no calculados para este ejemplo), lo importante es mostrar el uso de las diferentes técnicas de cálculo de emisiones y/o transferencias de contaminantes así como la forma de reportar la información obtenida. Algunos cálculos en sí implican supuestos técnicos válidos para hacer estimaciones, como los encontrados en el ejemplo 2.3-4c (básicamente considerar la mezcla con características ideales) por dar resultados cuyo margen de error es aceptable (para este caso al menos).

Supóngase una empresa del sector que utiliza solventes, tienen un sistema capaz de reciclarlos, la mezcla proveniente del proceso se detallada en la siguiente figura.

Q=	600,000.00	L
Componente	**x (frac peso liq)**	**componente**
1	0.09	Benceno
2	0.11	Cloroformo
3	0.05	Tetracloruro de carbono
4	0.07	Ciclohexano
5	0.68	heptano
Total	1	
Temp	298	K

Figura 29. Detalle de la hoja de cálculo que contiene la Información sobre la mezcla de solventes a reciclar usada en el ejemplo de cálculo de emisiones

Los 600,000L de mezcla de solventes usados corresponden a 505,308kg ya que la densidad promedio de la mezcla es de 0.84218kg/L, ésta se carga a un sistema de destilación decantándolo (chapoteo) en el tanque de balance del evaporador primario a una temperatura promedio durante las operaciones del año de 298K (supuesto solo para el ejemplo, corresponde a 25ºC).

Debido al manejo (verter el líquido al sistema) se han calculado emisiones de COVs de 342.86kg/año (el cálculo se hace en el ejemplo 2.3-4c), por lo que entran efectivamente al sistema 504,965.14kg, de éstos, se ha decidido utilizar un factor de emisión del manual técnico de estimación de emisiones para reciclado de solventes del “National Pollution Inventory” de Australia. (NPI, 2010), para estimar cuanto de este material se libera a la atmósfera en el sistema de separación, concretamente del sistema de venteo del condensador.

El valor escogido para factor de emisión es el “promedio” correspondiente a 1.65kg/ton de mezcla de solventes cargada, mismo que se toma por no tener información suficiente para suponer que la operación se encuentra cercana a la valor mínimo (0.26kg/ton) o cercano al máximo (4.16kg/ton). (NPI, 2010), El cálculo es muy rápido, consiste en multiplicar los 504,965.14kg de la mezcla de solventes por 1.65kg/ton la operación es:

$$\mathrm{COV_{Dest}} = \mathrm{FeM_{MS}} = \left(\frac{1.65\mathrm{kg}}{\mathrm{ton}}\right)(504.96514\mathrm{ton}) = 833.19\mathrm{kg\ de\ COVs}$$

Para saber que compuestos están presentes en el venteo del condensador la torre, es necesario recurrir al conocimiento del proceso, puesto que es la etapa superior del sistema, la composición del venteo es en gran parte, el compuesto más ligero, que en este caso es el heptano con una densidad aproximada de 0.465kg/L, para este caso se ha supuesto que los productos obtenidos tienen una pureza del 99.99%, por lo que de los 833.19kg de COVs emitidos, 833.11kg corresponden a vapores de cloroformo ya que es el más volátil de todos, el resto (0.07kg) corresponden a pequeñas cantidades de los otros solventes.

Los 833.11kg de heptano se reportan en la tabla 2.3 en “otros”, los 0.07kg en COVs en la misma ya que no se tiene la composición exacta (para este ejemplo).

Datos históricos

Estos consisten en utilizar datos de otros procesos, similares al propio o datos de años anteriores cuando las condiciones de operación son similares a las del año de reporte, para hacer estimados de contaminantes de los que no se tienen mediciones o factores de emisión apropiados.

Con frecuencia, se tienen variables de proceso que se relacionan unas con otras de forma lineal (al menos de manera práctica), es decir, que un incremento en una significa un incremento o disminución en la otra con una cierta proporcionalidad.

Cuando se tiene información que puede contener errores significativos, se prefiere establecer un polinomio (recta o curva) que no pase por cada punto de la medición sino cerca de ellos, para el caso de variables que se relacionan de una manera lineal, la construcción de una aproximación con mínimos cuadrados se hace de la siguiente manera.

Algoritmo 2.3.3. Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos

1. Se parte de una colección de datos cuya relación se presuma real y que reflejen la información relacionada con la emisión, es decir, se busca obtener una expresión matemática que permita calcular diferentes valores de una variable respecto a otra de forma lineal como la siguiente:

$$p(x) = a_o + a_1 x$$

Donde a_o es la ordenada de origen y a_1 es la pendiente, mientras que p(x) es la variable dependiente a calcular y x la variable independiente.

2. Se parte del siguiente supuesto:

$$\sum_{i=1}^{m} \big(p(xi) - f(xi)\big)^2 = \sum_{i=1}^{m} di^2 = mínimo$$

Es decir que la suma de los cuadrados de los valores absolutos de las diferencias entre la recta propuesta y los puntos dados (datos históricos colectados) sea un mínimo.

Se utilizan datos cuadrados puesto que lo que importa es la magnitud de la diferencia, así se evita el problema de cancelación de valores con diferencias positivas y negativas (todos los números elevados al cuadrado dan uno positivo).

3. Por lo tanto el problema se reduce a minimizar la siguiente expresión:

$$\sum_{i=0}^{m} [a_o + a_1 x_1 - f(x_1)]^2$$

4. Para encontrar el mínimo de la expresión planteada se deriva parcialmente respecto a a_o y luego parcialmente respecto a a_1, ambas derivadas se igualan a cero, posteriormente se desarrollan las sumatorias y se reagrupan los términos en función de a_o y a_1, quedando un sistema de 2 ecuaciones con dos incógnitas, (ambas con sumatorias), mismo que por su simplicidad se puede resolver por la regla de Cramer quedando de la siguiente manera:

$$a_o = \frac{[\sum_{i=1}^{m} f(x_1)][\sum_{i=1}^{m} x_i^2] - [\sum_{i=1}^{m} x_i][\sum_{i=1}^{m} f(x_i)x_i]}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - [\sum_{i=1}^{m} x_i]^2}$$

$$a_1 = \frac{m[\sum_{i=1}^{m} f(x_i)x_i] - [\sum_{i=1}^{m} f(x_1)][\sum_{i=1}^{m} x_i]}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - [\sum_{i=1}^{m} x_i]^2}$$

Recuerde que en una sumatoria la “i” representa el elemento iésimo (primero, segundo, tercero etc.) y “m” el total de elementos, a continuación se muestra un ejemplo para utilizar adecuadamente las fórmulas obtenidas.

Ejemplo 2.3-5a y 2.3-5b. Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos

Supóngase que se tiene un equipo de combustión en una empresa del sector que es similar a otros en la compañía y no se cuenta con una forma mejor de estimar sus emisiones de metano más que a partir de datos históricos de consumo de combustible de una caldera similar en tamaño, diseño y operación. Para este ejemplo, se hizo un ajuste con mínimos cuadrados, para calcular la emisión de CH_4, generando una ecuación que permita el cálculo de la actual. Supóngase que en el año de reporte se consumieron 123,456 metros cúbicos de gas natural en el equipo de interés.

La hoja de cálculo con los datos históricos y la regresión lineal se muestra en la siguiente figura.

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	123,467.00	4.78	1.5244100E+10	590,172.26
2	103,280.00	3.88	1.0666758E+10	400,726.40
3	97,280.00	3.40	9.4633984E+09	330,752.00
4	95,642.00	3.51	9.1473922E+09	335,230.48
5	134,789.00	4.77	1.8168075E+10	642,943.53
6	128,900.00	4.60	1.6615210E+10	592,940.00
7	101,221.00	3.60	1.0245691E+10	364,395.60
8	84,578.00	3.23	7.1534381E+09	273,186.94
9	122,021.00	4.64	1.4889124E+10	566,177.44
10	110,011.00	4.03	1.2102420E+10	443,525.33
11	137,745.00	4.80	1.8973685E+10	661,176.00
12	150,212.00	5.50	2.2563645E+10	826,904.70
13	130,189.00	4.90	1.6949176E+10	637,926.10
14	100,111.00	3.45	1.0022212E+10	345,382.95
15	123,550.00	4.53	1.5264603E+10	559,411.90
16	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
17	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
18	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
19	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
20	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**2,317,629.00**	**84.72**	2.7419539E+11	**10,017,486.81**

Figura 30. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 20 datos históricos

Los valores encontrados para a_0 y a_1 son $1.1344374X10^{-1}$ y $3.5575238X10^{-5}$ respectivamente.

Puesto que en el equipo de interés el sistema de combustión es similar a los años anteriores (supuesto del ejemplo), es adecuado postular que si se consume una cantidad de combustible “x” se generará una cierta cantidad de CH_4 proporcional

respecto al histórico.

Para fines prácticos de esta metodología se usa una hoja de cálculo como la mostrada, en donde se observa la “m” que representa el total de datos del histórico (20 distintas entradas de datos, pueden ser meses, años etc.), cada xi es el consumo de combustible reportado (toneladas de carbón) y cada fxi son las toneladas de CH_4 emitidas.

La (xi)^2 y la xi*fxi se colocan en la hoja porque se necesita calcular su sumatoria para alimentar las ecuaciones obtenidas de a_o y a_1.

Con la hoja de cálculo así construida es fácil sustituir obtener los valores de a_o y a_1 con los cuales la hoja de cálculo hace la determinación del consumo actual que para este caso debe ser:

$$E_{CH4} = a_o + a_1 C_{com} = 1.1344374X10^{-1} + 3.5575238X10^{-5}(123{,}456 m^3) = 4.51 kg$$

En la siguiente figura se observa una gráfica con la comparación de los datos reales con el ajuste lineal realizado.

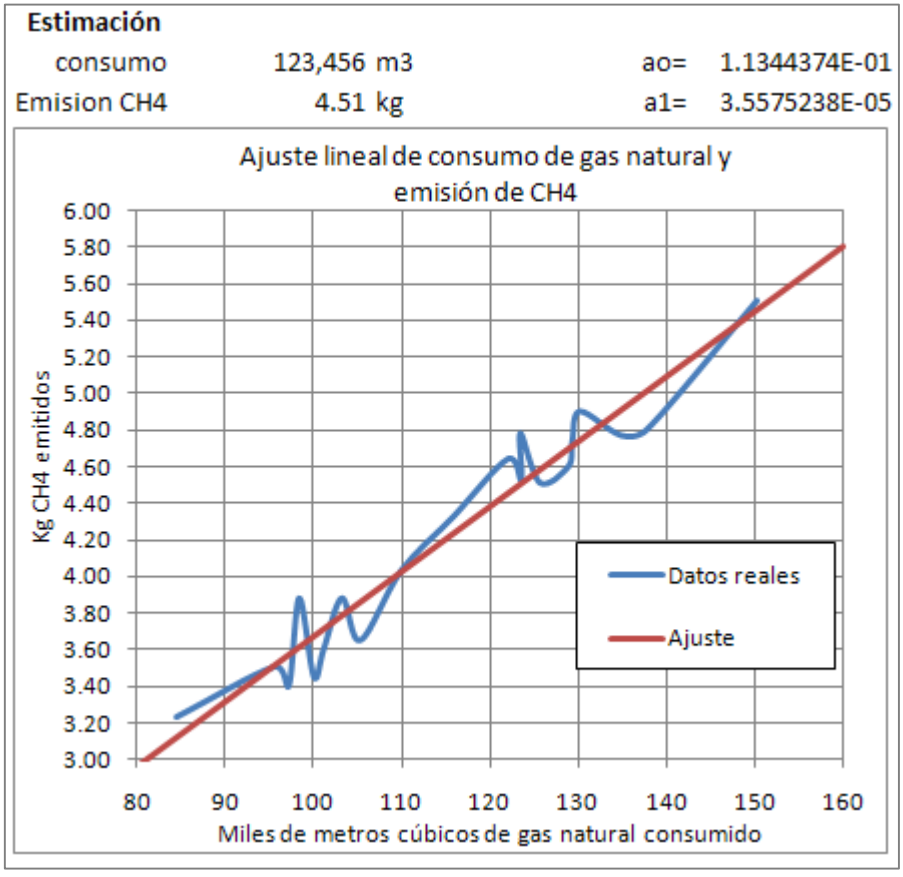


Figura 31. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones. Usando 20 datos

Ya que se emiten menos de 100 toneladas en el año de reporte la emisión no deberá reportarse en la tabla 5.2 (supóngase que no hay otras emisiones de metano que considerar).

Nota: Las cantidades de metano producidas a partir del gas natural, son parecidas a las obtenidas mediante los factores de emisión del IPCC (no deben tomarse como referencia), se usó metano para hacer simple el ejemplo, pero en la realidad se puede utilizar para aquellos contaminantes que no cuenten con una mejor opción (medición directa, factores de emisión adecuados), se debe de justificar plenamente el uso de datos históricos propios (o de un proceso o equipo similar) para calcular una emisión, para el ejemplo se da por hecha esta justificación.

Nota 2: La SEMARNAT autoriza el uso de datos históricos siempre y cuando sean al menos 5 datos o los provenientes de 5 años.

Si se hace el ejemplo anterior realizado con 5 datos, no cambia mucho el valor encontrado (para este caso), los datos tomados en cuenta son los últimos:

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
2	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
3	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
4	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
5	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**574,633.00**	**21.10**	6.6726466E+10	**2,446,635.18**

Figura 32. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 5 datos históricos.

La nueva gráfica y los nuevos valores de ao y a1y del resultado son:

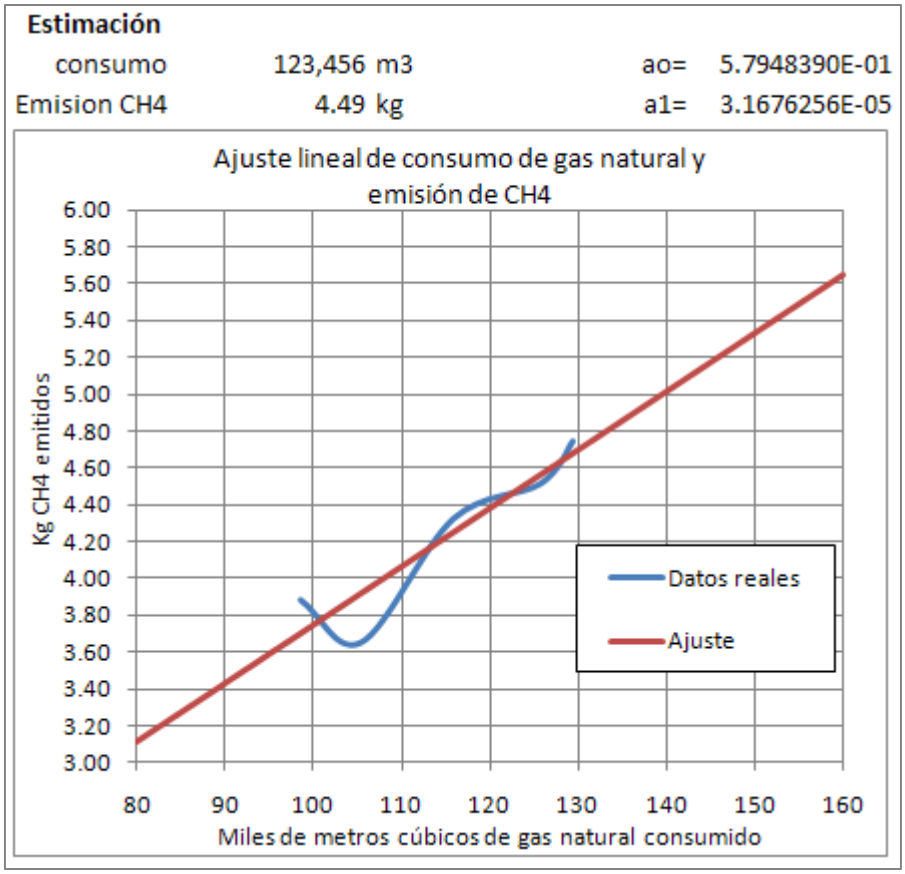


Figura 33. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones. Usando 5 datos

Nota: El cálculo de la emisión usando 20 datos y solo 5 no varía de forma significativa (4.51 vs 4.49 kg de metano) ya que las mediciones fueron las adecuadas (para efectos del ejemplo), esto podría no suceder en los casos reales por lo que tener una mayor cantidad de datos minimizaría el posible error, se fijaron 5 datos como mínimo tratando de ser prácticos sin sacrificar demasiado la confiabilidad, pero no se limita a este número, de tener disponibles más datos (confiables) se recomienda usarlos.

Balance de materiales

Es una de las formas más empleadas en la industria para determinar salidas, entradas o acumulaciones en el proceso productivo, se basa en que la materia no se crea ni se destruye en el interior de éste, solo se transforma (para efectos prácticos, se transforma en otro tipo de materia), para hacer un balance emplea el siguiente algoritmo general.

Algoritmo 2.3-4 Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales

1. Delimitar el sistema a analizar, este por lo general es un equipo o una sección o etapa del proceso en donde se generan contaminantes.

2. Determinar las entradas y salidas del proceso, en este caso, corrientes de entrada y salida más las emisiones de contaminantes.

3. Identificar los componentes de interés y la fracción conocida de cada uno de ellos en cada corriente.

4. Plantear el sistema de ecuaciones correspondiente, el número de variables desconocidas debe de ser igual al número de variables conocidas (flujos, composiciones), si se tienen menos ecuaciones que variables el sistema esta subespecificado y no se puede resolver (al menos no por un balance simple), si existen más ecuaciones que variables el sistema está sobre especificado (existen datos de más).

5. Si existen reacciones químicas, éstas deben estar balaceadas y se plantean con toda la información que se disponga, con base en ellas se hace el planteamiento del consumo y/o producción de la sustancia de interés que para fines prácticos, se puede considerar como otra entrada y/o salida del proceso.

6. Resolver el sistema de ecuaciones, para ello una herramienta de cálculo electrónica suele ser de gran utilidad.

Ejemplo 2.3-4b. Uso de un balance de materiales de la operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar

Continuando con el caso del ejemplo 2.3-4a, la empresa del sector que recicla sus solventes. Para determinar la cantidad de productos aprovechables derivados de la destilación de la mezcla de solventes usados, se hace un balance de materiales.

Se trataron 600,000L de mezcla de solventes usados, que corresponden a 505,308kg con una densidad promedio de 0.84218kg/L, de los cuales se emiten en el manejo como COVs 342.86kg/año (se especifica el cálculo en el ejemplo 2.3-4c) y otros 833.19kg/año de COVs por el venteo del condensador, de los cuales 833.11kg/año son de heptano (ejemplo 2.3-4a), además, se sabe la masa total y la pureza de los productos obtenidos (99.99%), con toda esta información, condensada en la siguiente figura se hizo el balance para calcular la cantidad de lodos producidos.

Q=	600,000.00 L							
Componente	x (frac peso liq)	componente	P. Manejo	P. Venteo	Mtot prod	Cont i (9x4)	Impurezas	P. lodos
1	0.09	Benceno	52.19	0.02	45,414.81	45,410.27	4.54	10.70
2	0.11	Cloroformo	86.51	833.11	54,658.91	54,653.44	5.47	5.35
3	0.05	Tetracloruro de carbono	17.86	0.03	25,238.59	25,236.06	2.52	8.92
4	0.07	Ciclohexano	38.65	0.03	35,322.18	35,318.65	3.53	10.70
5	0.68	heptano	147.65	0.00	339,930.46	339,896.47	33.99	3,531.33
Total	1		342.86	833.19	500,564.95	500,514.89	50.06	3,567.00
								505,308.00

Figura 34. Imagen de la hoja de cálculo usada para el balance de materiales de la

operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar

Lo primero que se hace es calcular cuánto de la masa de cada componente está presente como impurezas, esto es fácil ya que la empresa sabe cuánto obtuvo de cada producto y el laboratorio ha dado la pureza, para el caso del benceno el cálculo es simple.

$$I_T^{Ben} = M_{RP}^T x_1^{ben} = (45414.81\text{kg})(0.0001) = 4.54\text{kg}$$

Puesto que el balance necesita identificar claramente la información disponible y diferenciarla entre sí, la notación incluye superíndices que indican a que corriente pertenece la información por ejemplo “RP” corresponde la mezcla de solventes usados que son en sí el residuo peligroso original. El “1”, de los subíndices, al producto 1 rico en benceno etc., 2 al producto 2 rico en cloroformo, “m” a manejo, “v” a venteo, “RP” al residuo original, “T” para total etc. los superíndices indican el compuesto del que se trata por ejemplo “Ben indica benceno”, las variables manejadas para este caso son M indica masa, “I” corresponde a impurezas, “x” corresponde a fracción peso en el líquido, “X” a fracción mol en el líquido, y a fracción peso en los vapores, “Y” a fracción mol en los vapores, “E” a una emisión.

Para un caso real, el usuario puede definir con completa libertad su notación siempre y cuando la haga clara en la memoria de cálculo para poderlo seguir en caso de ser necesario.

Consecuentemente la masa de benceno en el producto 1, será la diferencia de la masa total de éste menos el benceno presente en otros productos como impurezas (45,410.27kg), se hace lo mismo con los otros compuestos, los resultados están en la columna de impurezas, mismas que al sumarse dan 50.06kg de material.

Ahora se procede a calcular la masa de cada compuesto presente en los lodos, que es igual a la cantidad de cada compuesto en el RP original, menos lo que de cada compuesto se emitió por manejo, venteo de condensador, está presente en el correspondiente en el producto y en las impurezas de todos ellos, para el benceno se tiene:

$$E_L^{Ben}=M_{RP}^T x_{RP}^{Ben}-E_m^{Ben}-E_v^{Ben}-M_1^{Ben}-I_T^{Ben}=45{,}477.72-52.19-0.02-45{,}410.27-4.54=10.70\text{kg}$$

Se hace lo mismo con los otros componentes, para obtener la masa total de lodos de la destilación (que es un residuo peligroso derivado de la destilación), que para este caso corresponde a 3,567kg. Las cantidades planteadas en el balance no necesariamente coinciden con un caso real de análisis de lodos, además parte de ellos son otras impurezas contenidas en la mezcla, mismas que para este ejemplo no se consideraron por simplicidad.

De esta operación se recuperaron 500,014.89kg como productos finales reutilizables los cuales contienen una masa total de 50.14kg de impurezas (otros solventes

diferentes al de mayor abundancia), dando una masa total de productos de 500,564.95kg, si a la masa anterior se le suman las perdidas por manejo, por el venteo del condensador y en los lodos, se obtienen los 505,308kg de la mezcla original.

Para fines de reporte, el benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono son sustancias RETC y los 3 productos que los contienen rebasan el umbral de uso o manejo que es de 5,000kg (para los tres) por lo que en la tabla 1.2 se captura la masa total del "insumo" que es 45,414.81kg para el caso del benceno y la masa del benceno contenido en él, que es de 45,410.27kg en la 5.1, se hace lo mismo con el resto de los productos y los resultados están en la figura anterior. Los dos productos que no son sustancias RETC (heptano y ciclohexano) se reportan solo en la tabla 1.2.

Si se tiene la especiación de las impurezas de cada producto (no es el caso del ejemplo presente), también es conveniente que se capturen en la 5.1 para cerrar el balance, además el umbral de uso ya ha sido rebasado (tan solo por los productos puros al 99.99%), si no se tiene la especiación de dichas impurezas, se puede usar el apartado de observaciones para aclarar que el 0.01% restante de los productos obtenidos (y antes referidos) consiste en pequeñas cantidades "no determinadas" de los otros solventes.

Para el caso de que la empresa, por alguna razón, no utilice la masa completa de los destilados de la mezcla de solventes y el sobrante se comercialice, la cantidad correspondiente se debe de reportar como producto en la tabla 1.3 y si éste contiene más de 5,000kg de una sustancia RETC también se reporta ésta en la 5.1.

En el reporte de la misma COA (misma empresa y año de reporte) debe de estar reportada la mezcla de solventes original (residuo original), en la tabla 4.1 debe de estar registrado el RP original puesto que se generó en la misma instalación, con una modalidad de manejo RS1 (destilación de solventes y compuestos), en la tabla 4.2 puesto que se guardó en el almacén temporal.

En la 4.3 debe de estar el manejo de la mezcla de solventes (residuo peligroso), en esta última la misma empresa se coloca como generadora, dejando el espacio del transportista en blanco y en el "No de autorización" ubicado en la parte superior (no en la columna) se anota el número de oficio de la SEMARNAT que avala o reconoce dicha operación.

En la tabla 5.4.1 se debe de reportar la actividad que se realiza para disminuir las emisiones y transferencias, que en este caso es el reciclaje de un RP (mediante un tratamiento de separación física, concretamente una destilación fraccionada).

En la tabla 5.4.2 debe de estar la referencia sobre la disminución de las emisiones de solventes puesto que el tratamiento y reciclaje realizado por la empresa generadora es una forma de abatir la contaminación. (RS1, destilación).

Nótese que la masa de mezcla de solventes (RP original) y de sus componentes particulares, esta reportada en una parte de la COA como residuo peligroso (tablas 4.1, 4.2, 4.3, 5.2, 5.4.2) y como insumo y/o como producto (tablas 1.2 y/o 1.3, 5.1), la masa del RP original es la misma que está en los productos y/o insumos, esto es debido a la estructura del formato de reporte de la COA (al programa o "software"), al hacerlo de este modo, la empresa que reporta se comunica de tal modo que la SEMARNAT puede obtener la información que necesita e interpretarla de forma adecuada.

Además de las consideraciones anteriores, no olvidar que los lodos de la destilación deben de estar de nuevo reportados como RP generado en la instalación, usando las tablas 4.1, 4.2 ya que para este caso se transfiere a una tratadora (supuesto del ejemplo), 5.2 ya que contiene sustancias RETC y la suma total de las sustancias RETC manejadas en la empresa del ejemplo supera el umbral de emisión.

Nota legal. Para el caso de una empresa generadora de residuos peligrosos que a la vez los trate para recuperar un producto que se utiliza en la misma planta, es necesario hacer llegar a la SEMARNAT un informe técnico en donde la empresa le específica a la SEMARNAT que proceso se lleva a cabo para lograrlo, esto con fundamento en el Artículo 57 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos.

Nota técnico legal. Para los casos en los que un material obtenido de un proceso de transformación que no sea el buscado (un subproducto) que esté clasificado como RP por la NOM-052-2005, en cualquiera de sus listados, integrados en la tabla 4.1a de la COA o en la tabla 4.1b o 4.1c de la misma, tendrán que manejarse como RPs para fines legales, de manejo y de reporte de la COA. Para el ejemplo anterior, el residuo original, descrito como una mezcla de solventes, está clasificado como S2 en la tabla 4.1c por eso es que se tiene que manejar como un RP que es tratado y reaprovechado en la planta.

En el caso de que el subproducto obtenido NO hubiera sido clasificado por la ley como RP (tablas 4.1a, 4.1b y 4.1c) y la empresa no lo hubiera considerado tampoco como tal (previo análisis y caracterización) entonces no se le hubiera tenido que reportar en la COA como RP que fue tratado por destilación para regenerar los solventes "puros" que se utilizan como insumos o productos (si es que se comercializan por alguna razón), se le hubiera considerado como un subproducto o un residuo de manejo, según sea el caso.

Ejemplo 2.3-6. Estimación de emisiones de COVs en una operación de pintado y recubrimiento de automóviles a partir de un balance de materiales

Uno de los contaminantes que se generan frecuentemente en empresas que arman o fabrican vehículos, son los COVs provenientes de las operaciones de pintado y recubrimiento de éstos, la estimación de estos contaminantes atmosféricos se hace mediante un balance de materiales simple, a continuación se presentará un ejemplo, realizado con la ayuda de una hoja de cálculo.

Supóngase que una empresa que arma y vende vehículos, gastó en un año 122.5m^3 de un cierto tipo de pintura, de los datos del fabricante se sabe que ésta libera 0.165m^3 de COVs por tonelada de pintura, además la empresa utilizó 31.5 toneladas adicionales de solventes en sus procesos de pintado y recuperó 22.68 toneladas de éstos, el cálculo completo se puede apreciar en la siguiente figura.

Pintura usada	122.5	m3
COVs en la pintura	0.165	tonCOVs/m3
Solvente adicionado	31.5	ton
Total de COVs	51.7125	ton
Recuperacion de solventes	22.68	ton
COVs emitidos	29.0325	ton

Figura 35. Imagen de la hoja de cálculo con la información necesaria para el balance de materiales empleado para la estimación de las emisiones de COVs

Las operaciones realizadas son sencillas. Para obtener el total de COVs se multiplica la cantidad total de pintura por la razón de COVs en ella y se le suma la cantidad de solventes extra usados:

$$\text{COVs totales} = (122.5\text{m}^3\ \text{pintura})\left(\frac{0.165\text{tonCOVs}}{\text{m}^3\ \text{de pintura}}\right) + 31.5\text{ton} = 51.7125\text{ton de COVs}$$

El total de COVs emitidos se obtiene restándole al total anterior, la cantidad de solvente recuperado, lo que da un total de 29.0325 toneladas.

Ejemplo 2.3-7. Estimación de emisiones de fibras de asbesto en la fabricación de autopartes que las incluyen a partir del balance de materiales

Para el cálculo de la cantidad de fibras de asbesto liberadas durante la fabricación de ciertas autopartes, muchas veces se recurre a los balances de materia, partiendo de la información de compras e inventario, junto con la especificación del producto y el conocimiento del proceso productivo. Supóngase que una cierta empresa del sector elabora autopartes usando asbesto (y otros materiales) presenta la siguiente información mostrada en la figura siguiente.

DATOS del proceso			DATOS del almacén y compras	
Peso de la pieza	0.251	kg	Asbesto utilizado (inventarios)	88.53 ton
Contenido de asbesto	0.331	fracción en peso	Asbesto contenido en colectores	5.11 ton
número de piezas hechas	1,000,000	unidades	Efectividad de los colectores	93.75%
Asbesto incluido en piezas	83.08	ton		
Asbesto emitido como PST	0.340	ton		

Figura 36. Imagen de la hoja de cálculo con la información necesaria para el balance

de materiales empleado para la estimación de las emisiones de asbestos

La empresa puede conocer, mediante un balance de inventarios, cuanto asbesto consumió durante el año de reporte, de las piezas fabricadas, se sabe el contenido en peso de las fibras de asbesto en la pasta ya hecha, así como el peso de cada pieza (final) y de los ingenieros del proceso productivo, se puede obtener o estimar (según el caso) la cantidad de polvo de asbesto presente en los colectores.

Con el peso promedio de cada pieza, la fracción en peso de fibras de asbesto contenidas y el número de unidades fabricadas, se puede calcular la masa de asbesto total efectivamente integrada a la pieza, es decir:

$$(0.251\text{kg})\left(\frac{1\text{ton}}{1{,}000\text{kg}}\right)(0.331)(1000{,}000) = 83.08\text{ton}$$

Para obtener la cantidad de asbestos liberados al medio ambiente, se procede a hacer la resta del total de asbestos consumidos, menos los presentes en las piezas y los capturados en el sistema de control. La operación y el resultado es el siguiente:

$$\text{Emision de PST de asbeso} = 88.53\text{ton} - 83.08\text{ton} - 5.11\text{ton} = 0.340\ \text{ton}$$

Modelo matemático

Este tipo de metodologías de cálculo incluyen una comprensión más a detalle del proceso productivo, expresada en forma de ecuaciones, inecuaciones, matrices, etc. mediante las cuales se pueden hacer estimaciones y predicciones razonablemente buenas.

En el modelo matemático puede incluir la cinética de reacciones químicas, los fenómenos de transporte propios de cada etapa, balances de materia y energía, las características de cada equipo en particular etc. más una estrategia de solución (métodos numéricos y/o analíticos) para extraer información útil del modelo, por lo general, todo se incluye en un software que mediante una interface pide al usuario información del mismo proceso para estimar otro aspecto de él.

Algunos ejemplos de estos paquetes de cómputo disponibles para cálculos de ingeniería (particularmente ingeniería química y de generación de energía) son:

APMonitor Modeling Language, ASCEND, Aspen Plus, Aspen HYSYS, Aspen Custom Modeler by Aspen Technology, ASSETT, D-SPICE and K-Spice by Kongsberg Oil & Gas Technologies AS, CADSIM Plus by Aurel Systems Inc., CHEMCAD by Chemstations, COCO simulator, COMSOL Multiphysics, Design II for Windows by WinSim Inc., Distillation Expert Trainer, DWSIM (open-source), EcosimPro EMSO, the Environment for Modelling, Simulation and Optimisation from the ALSOC Project, Dymola FlowManager™ by FMC Technologies, GIBBSimgPROMS by PSE Ltd, INDISS by RSI, ICAS: Integrated Computer Aided

System developed by CAPEC, IDEAS by Andritz Automation, ISE Simulator by VRTech Jacobian LIBPF, the C^{++} LIBrary for Process Flowsheeting, Mobatec Modeller by Mobatec, OLGA by SPT Group, Omegaland y Yokogawa, OpenModelica, PIPE-FLO Professional by Engineered Software, Inc., PottersWheel Matlab toolbox to calibrate parameters in chemical reaction networks, Prode Sim Properties, ProSimulator by Sim Infosystems, ProSimPlus by ProSim, Petro-SIM, PETROX, ProMax & TSWEET and PROSIM by Bryan Research & Engineering, SimCreate by TSC Simulation, Simulis by ProSim SPEEDUP by Roger W.H. Sargent and students, SolidSim - flowsheet simulation of solids processes by SolidSim Engineering GmbH, SuperPro Designer by IntelligenSysCAD System7 by Epcon International, UniSim Design & Shadow Plant by Honeywell, Usim Pac by Caspeo, VMGSim by Virtual Materials Group entre otros.

Cálculos de ingeniería

Éstos son todos aquellos que se hacen, con fundamento en el conocimiento del proceso mismo (empírico y teórico) para hacer una estimación específica, pueden incluir consideraciones y suposiciones muy particulares para el caso (deben estar fundamentadas).

Ejemplo 2.3-4c. Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados

Continuando con el caso planteado en el ejemplo 2.3-4a. Para calcular las pérdidas por manejo de 600,000L de una mezcla de solventes utilizados, se parte de la siguiente información.

Q=	600,000.00	L
Componente	**x (frac peso liq)**	**componente**
1	0.09	Benceno
2	0.11	Cloroformo
3	0.05	Tetracloruro de carbono
4	0.07	Ciclohexano
5	0.68	heptano
Total	1	
Temp	298	K

Figura 37. Imagen de la hoja de cálculo con la información de composición de una mezcla de solventes cuyo manejo genera emisiones de COVs

Para poder realizar estos cálculos, adicionalmente se ha buscado información adicional, ésta se aprecia en la figura siguiente.

	Antoine			
	A	B	C	PM
Benceno	9.28069	2788.507	-52.36	78.00
Cloroformo	9.27523	2677.976	-45.75	119.36
Tetracloruro de carbono	9.34574	2860	-43.15	153.81
Ciclohexano	9.14099	2771.221	-50.287	84.00
heptano	9.27321	2919.943	-56.25	100.00

Figura 38. Imagen de la hoja de cálculo con la información consultada para el cálculo de emisiones por manejo de mezcla de solvente

Esta información consta de las constantes de la ecuación de Antoine para el cálculo de la presión de vapor y el peso molecular de cada componente.

A continuación se detalla la secuencia de cálculos tomando como ejemplo el benceno, considerado para este ejemplo como el componente número 1.

Se calculan las fracciones mol (Xi) de todos los componentes en el líquido, empleando la fracción peso del mismo (xi), y que fue dada anteriormente, para el caso del benceno el cálculo es como sigue (i=1):

$$X_i = \frac{x_i(\frac{1}{PM_i})}{\sum_1^n x_i(\frac{1}{PM_i})} = \frac{0.09(\frac{1}{78})}{0.09\left(\frac{1}{78}\right) + 0.11\left(\frac{1}{119.36}\right) + 0.05\left(\frac{1}{153.81}\right) + 0.07\left(\frac{1}{84}\right) + 0.68(\frac{1}{100})} = 0.1150$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, después se calcula la presión de vapor (real) de cada componente con la ecuación de Antoine, las constantes correspondientes (A, B y C) al componente y la temperatura en grados kelvin (T) para el caso del benceno se tiene:

$$\mathrm{Pv_i} = 100\mathrm{e}^{\mathrm{A_i}-\mathrm{B_i}/(\mathrm{T}+\mathrm{C_i})} = 100\mathrm{e}^{9.28069-2788.507/(298+(-52.36))} = 12.6020\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, con los resultados anteriores se calcula la presión parcial de cada componente, usando la ley de Raoult, para el caso del benceno el cálculo es:

$$\mathrm{Pp_i} = \mathrm{X_i Pv_i} = 0.1150 * 12.6020\mathrm{kPa} = 1.4492\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo para obtener las otras presiones parciales de los otros componentes para que al sumarlos se obtenga la presión de vapor de la mezcla (Pv_T), que es de 9.5207kPa. Ahora, suponiendo una mezcla ideal, las fracciones mol del gas corresponden a las fracciones de las diferentes presiones parciales respecto a la presión de vapor de la mezcla, para el caso del benceno el cálculo es:

$$Y_i = \frac{Pp_i}{Pv_T} = \frac{1.4492kPa}{9.5207kPa} = 0.1522$$

Se hace lo mismo para el resto de los componentes. Para calcular el peso molecular promedio (PM_{pro}) de la mezcla (el vapor), se suman los productos de la multiplicación del peso molecular de cada componente por la fracción mol en el vapor de este mismo, el resultado es 102.536.

Ya con todos los datos previamente calculados, se estima la emisión total por el manejo del solvente, se recurre a la siguiente ecuación.

$$COVs = \frac{S(0.1203)Pv_T PM_{pro} Q}{T} = \frac{(1.45)(0.1203)(9.5207)(102.536)(600kL)}{298} = 342.86kg/año$$

En donde “S” es un factor de emisión obtenido para el tipo de operación de carga de la mezcla de solventes obtenido del manual técnico de estimación de emisiones para reciclado de solventes del “National Pollution Inventory” de Australia. (NPI, 2010), (Para este caso 1.45 para servicio normal de carga con chapoteo del manual técnico de estimación de emisiones para manejo de solventes). 0.1203 es un factor de conversión de unidades que incluye “kgmol*K/(kPa*1000L)”, la presión de vapor de la mezcla en kPa, el peso molecular promedio de los vapores en kg/kgmol y la carga del líquido (mezcla) en miles de litros.

Los resultados se condensan en la siguiente hoja de cálculo, en donde además se hicieron de forma automática dada la facilidad que proporciona este instrumento para de esta forma de estimación de emisiones.

Componente	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM avg	Em (kg/año)
1	0.114995349	12.6020	1.4492	0.1522	11.8725	52.19
2	0.09184873	26.1551	2.4023	0.2523	30.1170	86.51
3	0.032397802	15.3118	0.4961	0.0521	8.0142	17.86
4	0.083052196	12.9221	1.0732	0.1127	9.4687	38.65
5	0.677705923	6.0498	4.1000	0.4306	43.0637	147.65
Total		73.0407	9.5207	1.0000	102.5360	342.86

Figura 39. Imagen de la hoja de cálculo usada para resolver la estimación de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados

El uso del factor de emisión para la operación de carga evita tener que calcular coeficientes de transferencia de materia. En un ejemplo posterior se trabaja con éstos para dejar claro su uso en este tipo de cálculos.

Para este ejemplo, todas las emisiones se reportan en la tabla 2.3 ya que se generaron en la empresa y porque no se alcanza el umbral de emisión de las sustancias RETC (benceno, tetracloruro de carbono y cloroformo) que es de

1000kg/año, puesto que se tiene la especiación de los contaminantes se deben de reportar en otros.

Ejemplo 2.3-8ª. Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido)

En muchos sectores industriales se manejan hidrocarburos, como combustibles, insumos, solventes y materias primas. Estos compuestos, muy útiles al hombre cuando están contenidos en procesos industriales y aplicaciones específicas, se convierten en contaminantes al ser liberados. En el manejo de hidorcarburos es común tener corrientes que son constituidas por componentes puros (o relativamente puros como el gas natural, usado como combustible) y otras que llevan una gran cantidad de componentes (combustibles líquidos, solventes, reactivos químicos por ejemplo), para estimar la masa total de emisiones (TOCs, COVs, etc.) en ocasiones es necesario determinar qué y cuanto de cada componente es emitido.

Para lograrlo, es necesario hacer consideraciones particulares para cada caso, ya que el mecanismo y condiciones particulares que generan la emisión pueden variar, por ejemplo, si se tiene una corriente en fase gaseosa (gas o vapor), con diversos hidrocarburos en ella, la especiación de ellos será según la fracción en masa de cada uno de ellos, supóngase que se tiene una corriente de gas natural con la siguiente composición.

Recuadro 17. Composición del gas natural en fracción masa para la especiación de emisiones iguales a la composición del fluido manejado

Componente	**Fracción en masa**
Metano	0.95
Etano	0.04
CO_2	.01

Y que la emisión total de compuestos orgánicos totales (TOCs) generada en fuentes todas las fuentes (bridas, válvulas, sellos, etc.) fue de 8,240kg/año usando los factores de emisión de la USEPA para estimar emisiones fugitivas en la industria de manufactura de químicos orgánicos sintéticos.

Para estimar la emisión de metano se procede como ya se explicó:

$$E_{CH4} = E_{TOC}\left(\frac{f_{CH4}}{f_{TOC}}\right) = \left(8{,}240\,\frac{kg}{año}\right)\left(\frac{0.95}{0.99}\right) = 7{,}907.07\,\frac{kg}{año}$$

Suponiendo que no haya otra emisión de metano en la instalación, los 8,240kg emitidos en el año de reporte se deben de reportar en la tabla 2.3 de la COA, si hubiera otras fuentes de emisiones, estas se tendrían que sumar y si el total fuera mayor a 100,000kg/año entonces se reporta en la tabla 5.2 por ser una sustancia RETC.

Para el caso del CO_2 contenido (llamado “asociado”) se hace lo mismo, la contribución a la emisión total proveniente de esta línea es:

$$E_{CO2} = \left(\frac{E_{TOC}}{f_{TOC}}\right) f_{CO2} = \left(\frac{8{,}240 \text{kg/año}}{0.99}\right) 0.01 = 82.23 \frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

Esta contribución se evalúa de igual forma que el metano ya que también es una sustancia RETC (umbral de emisión de 100,000kg), es decir, se suma con la de otras fuentes como otras líneas con CO_2 asociado, de quemadores, calentadores, calderas, otros procesos que lo generen y emitan etc.

Esta suposición también se puede aplicar a sustancias líquidas que tienen volatilidades muy similares.

Ejemplo 2.3-8b. Estimación de emisiones por especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido)

Continuando con el ejemplo anterior, si el mecanismo físico que genera la emisión es aquel en donde el líquido contenido en una corriente es constituido por componentes con volatilidades diferentes primero sufre una separación súbita de fases (flashes) el vapor que sale contendrá una fracción mayor de componentes ligeros,

Para ejemplificar la estimación partiendo del escenario anterior, supóngase que tiene una corriente de hidrocarburos (como los solventes usados en ejemplos anteriores) con la siguiente composición:

Componente	x (frac peso liq)
Benceno	0.12
Tolueno	0.18
Etil Benceno	0.1
Estireno	0.59
heptano	0.01
Total	1

Figura 40. Imagen de la hoja de cálculo con la información de la composición de la mezcla de solventes usada en el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Para poder realizar los cálculos se necesita información adicional, como las constantes de la ecuación de Antoine para obtener la presión de vapor y el peso molecular y el umbral de emisión de sustancias RETC, estos valores se muestran a continuación.

	Antoine para Po			Más información utilizada				
	A	B	C	C	H	Cl	PM	Um kg/año
Benceno	9.28069	2788.507	-52.36	6	6	0	78.00	1000
Tolueno	9.3905	3094.543	-53.773	7	8	0	92.00	N.A.
Etil Benceno	9.39937	3279.468	-59.944	8	10	0	106.00	N.A.
Estireno	9.32315	3269.671	-67.15	8	8	0	104.00	1000
heptano	9.27321	2919.943	-56.25	7	16	0	100.00	N.A.

Figura 41. Imagen de la hoja de cálculo con la información consultada para el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Los cálculos se realizan de la siguiente manera: Se calculan las fracciones mol (Xi) de todos los componentes en el líquido, empleando la fracción peso del mismo (xi), y que fue dada anteriormente, para el caso del benceno el cálculo es como sigue (i=1):

$$X_i = \frac{x_i(\frac{1}{PM_i})}{\sum_1^n x_i(\frac{1}{PM_i})} = \frac{0.12(\frac{1}{78})}{0.12\left(\frac{1}{78}\right) + 0.18\left(\frac{1}{92}\right) + 0.10\left(\frac{1}{106}\right) + 0.59\left(\frac{1}{104}\right) + 0.01(\frac{1}{100})} = 0.1506$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, después se calcula la presión de vapor (real) de cada componente con la ecuación de Antoine, las constantes correspondientes (A, B y C) al componente y la temperatura en grados kelvin (T) para el caso del benceno se tiene:

$$\mathrm{Pv_i} = 100\mathrm{e}^{\mathrm{A_i}-\mathrm{B_i}/(\mathrm{T}+\mathrm{C_i})} = 100\mathrm{e}^{9.28069-2788.507/(298+(-52.36))} = 12.6020\mathrm{kPa}$$

Para este ejemplo supóngase que 25ºC representa adecuadamente las condiciones de evaporación observados en la fuente, esta temperatura se tiene que determinar adecuadamente en un caso real.

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, con los resultados anteriores se calcula la presión parcial de cada componente para el caso del benceno el cálculo es:

$$\mathrm{Pp_i} = \mathrm{X_i Pv_i} = 0.1506 * 12.6020\mathrm{kPa} = 1.8986\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo para obtener las otras presiones parciales de los otros componentes para que al sumarlos se obtenga la presión de vapor de la mezcla (Pv_T), que es de 3.2338kPa. Ahora, suponiendo una mezcla ideal, las fracciones mol del gas corresponden a las fracciones de las diferentes presiones parciales respecto a la presión de vapor de la mezcla, para el caso del benceno el cálculo es:

$$Y_i = \frac{Pp_i}{Pv_T} = \frac{1.8986kPa}{3.2338kPa} = 0.5871$$

Se hace lo mismo para el resto de los componentes. Para calcular el peso molecular promedio (PM_{pro}) de la mezcla (el vapor), se suman los productos de la multiplicación del peso molecular de cada componente por la fracción mol en el vapor de este mismo, el resultado es 86.0589.

Si la emisión total anual de toda la línea que maneja la corriente del ejemplo es de 1803kg/año (supuesta para este ejemplo), calculada a partir de algún otro método de estimación de COVs totales (como los explicados en otros ejemplos), entonces la cantidad de moles se obtiene al dividir esta cantidad entre el PM_{pro} antes calculado, siendo el resultado de 86.0589, finalmente para estimar la emisión por componente se multiplica la fracción mol del gas por el PM de la especie por la emisión total en kgmol, para el caso del benceno es:

$$E_{ben} = f_i PM_i E_{TOT} = (0.5871)(78)\left(20.95\frac{\text{kgmol}}{\text{año}}\right) = 959.44\frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

Los cálculos anteriormente referidos se pueden hacer con facilidad en una hoja de cálculo como la que se presenta a continuación, en ella se aprecian todos los resultados.

Componente	x (frac peso liq)	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM avg	Em (kg/año)
Benceno	0.12	0.150660344	12.6020	1.8986	0.5871	45.7949	959.44
Tolueno	0.18	0.191600655	3.7618	0.7208	0.2229	20.5054	429.60
Etil Benceno	0.1	0.09238606	1.2567	0.1161	0.0359	3.8057	79.73
Estireno	0.59	0.555560019	0.7903	0.4391	0.1358	14.1209	295.84
heptano	0.01	0.009792922	6.0498	0.0592	0.0183	1.8320	38.38
Total	1	1	24.4606	3.2338	1.0000	86.0589	1,803.00
	COVs tot =	1,803.00	Kg/año derivados solamente del manejo				
	COVs tot =	20.95	kgmol/año				

Figura 42. Imagen de la hoja de cálculo usada para resolver el cálculo de estimaciones de emisiones fugitivas con composición diferente a la del fluido de la línea origen

Ahora se compara la emisión de benceno y estireno con el umbral de emisión, (1,000kg/año), suponiendo que esta sea la única fuente de estos contaminantes y no se alcanza a rebasar éste, se reportan en la tabla 2.3 en “otros”.

Nótese como la fracción mol de benceno en el gas es significativamente mayor que la correspondiente en el líquido, mientras que el caso del estireno es contrario, en estos casos es evidente que no se puede suponer que la concentración de la corriente que maneja la fuente es igual a la emisión de hidrocarburos emitidos a la atmósfera.

Ejemplo 2.3-9. Cálculo de emisiones de un solvente mediante la estimación del coeficiente de transferencia de materia

En la industria en general, el uso de diversos compuestos químicos como solventes, es común. La estimación de factores de emisión es relativamente simple en comparación con el uso de modelos matemáticos que describen los fenómenos involucrados en la emisión del contaminante, en este caso, a la atmósfera, ya que requiere de más información y más detalle. Sin embargo, son capaces de proveer un estimado basado en las condiciones específicas del sitio y por ende, más preciso y exacto.

Para este ejemplo supóngase que se tiene, en alguna empresa del sector, un recipiente en donde hay metanol, con una superficie expuesta de 0.35m^2 a 296K y con un viento de 6.2km/h. Además se conoce la presión de vapor del metano, equivalente a 13.16kPa.

El cálculo del coeficiente de transferencia de masa entre la fase líquida y la gaseosa se hace usando la siguiente ecuación, proporcionada por el Manual Técnico de Estimación de Emisiones (para la manufactura de explosivos en este caso) publicado por el Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010):

$$K_{CH4} = \frac{0.00438(0.62138V_v)^{0.78}(18/PM_{CH4})^{1/3}}{3.2808}$$

Donde la K representa el coeficiente de transferencia de masa (en m/s), la "V" es velocidad, PM el peso molecular. Los subíndices especifican a que corresponde el valor de la variable. "CH_4" indica la especie, en este caso, metano, la "v" es viento (V_v es velocidad del viento promedio), "Tan" el tanque. La ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$K_{CH4} = \frac{0.00438\left(0.62138\left(6.2\frac{km}{h}\right)\right)^{0.78}\left(18/\left(\frac{32kg}{kgmol}\right)\right)^{1/3}}{3.2808} = 0.0032\frac{m}{s}$$

Ahora, se calcula la tasa de evaporación (emisión) del compuesto usando la siguiente ecuación:

$$\mathrm{E_{CH4}} = \frac{\mathrm{PM_{CH4}K_{CH4}A_{Tan}Pv_{CH4}}}{\mathrm{RT}} = \frac{\left(32\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{kgmol}}\right)\left(0.0032\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right)(0.35\mathrm{m^2})(13.16\mathrm{kPa})}{\left(8.314\frac{\mathrm{kPam^3}}{\mathrm{kgmolK}}\right)(296\mathrm{K})} = 1.86\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}}$$

Si se operó 8,000h en el año de reporte, entonces se emitieron 89.5097kg/año de metanol, que en este caso se reporta en la tabla 2.3 de la COA en "otros".

Ejemplo 2.3-10. Cálculo de la emisión de COVs de una operación de pintado de vehículos a partir de diversos cálculos de ingeniería

Uno de los cálculos más utilizados en la industria automotriz, es el de COVs de las áreas de pintado de vehículos, en algunas empresas utilizan diversas metodologías para aproximar o estimar la emisión de COVs de estas operaciones como la que a continuación se presenta (NPI, 1999a).

Supóngase que en la siguiente figura muestra la imagen de una hoja de cálculo con los datos de una empresa del sector que realiza la operación de pintado de vehículos, estos provienen de sus propias fuentes y del proveedor de la pintura.

Superficie del vehiculo	80	m2
Espesor de la pintura	1.50E-05	m
COVs contenidos en la pintura	0.165	tonCOVs/m3
Volumen de sólidos contenidos en la pintura	0.81	L/L
Eficiencia de depositacion de sólidos	1	
Emisiones de COVs por vehiculo	2.44E-04	ton/unidad
Pintura usada	1.20E-03	m3/vehiculo
Carros pintados	102,000	unidades
COVs emitidos	**24.9333**	**ton**
Pintura total usada	122.4	m3

Figura 43. Imagen con un fragmento de la hoja de cálculo utilizada para estimar la emisión de COVs durante el pintado de automóviles en la planta armadora

Para calcular las emisiones de COVs por vehículo se utiliza la siguiente ecuación:

$$E_{COV} = \frac{A_{auto} T_{capa} V_{COVs}}{V_{sol} E_{Trans}}$$

Donde "E_{cov}" es la emisión de COVs por vehículo pintado, sin tomar en cuenta a los equipos de control o de recuperación de solventes, "A_{auto}" representa el área total a pintar de cada unidad (m^2), "T_{capa}" es el grosor de la capa depositada (m), "V_{covs}" es la masa de COVs que contiene la pintura ($kgCOVs/m^3$), de añadirse solventes extra, este valor lo debe de incluir y si la pintura o solvente contiene agua, ésta no debe de incluirse (solo se necesita para el cálculo la masa de COVs no la del agua), "V_{sol}" es la fracción (valores de 0 a 1) en volumen de los sólidos en la pintura y "E_{trans}" es la eficiencia de transferencia en fracción (valores de 0 a 1), de los sólidos de la pintura hacia la superficie a proteger, entre más baja sea este valor, se necesitará de una cantidad de pintura mayor (mas COVs).

Aplicando la ecuación anterior al problema del ejemplo se obtiene:

$$E_{cov} = \frac{(80 m^2)(1.5X10^{-5} m)(0.165 ton COV/m^3)}{(0.81)(1)} = 2.44X10^{-4} \text{ton de COVs por unidad}$$

Para obtener la cantidad de COVs totales se multiplica el resultado anterior por el número de unidades pintadas, en este caso son 102,000, lo que da un total de 24.9333 toneladas de COVs, puesto que no se tienen equipos de control o recuperación de COVs el resultado anterior es la emisión.

REGISTRO DE DESCARGAS (EMISIONES) A CUERPOS DE AGUA Y TRANSFERENCIAS DE CONTAMINANTES EN EL AGUA

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta Sección se reporta el consumo o aprovechamiento de agua y los contaminantes que se emiten o transfieren a ésta. Los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Cálculo del volumen de aprovechamiento de agua de proceso y de servicios auxiliares.
- Determinación de puntos de descarga de agua residual de todo el establecimiento.
- Identificación del destino del agua residual.
- Determinaciones de los volúmenes de todos los puntos de descarga.
- Identificación de los parámetros que se miden, y los que se deben medir, en cada descarga.
- Cálculo de las emisiones y transferencias anuales de contaminantes de las descargas de aguas residuales.

Notas

1. 1Para el caso de descargas de aguas de desecho al alcantarillado municipal, el reporte se hace para la entidad federativa correspondiente, cuando dicha entidad federativa recopile o solicite esta información, de no ser así, se tiene que hacer el reporte a la federación.
2. Para las empresas que captan agua de lluvia y la utilicen, deberán de manifestarlo en la tabla 3.1 como “otra” fuente de extracción para ser considerado en el balance de aguas de la empresa.
3. Si el agua de lluvia captada se mezcla con algún material contaminante o con corrientes de agua de desecho y/o con aguas de proceso, se deberá incluir en el balance del agua y reportarse la descarga en la tabla 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3.

Para elaborar esta sección la información requerida se puede obtener de los siguientes documentos:

Recuadro E. Información requerida para reportar la Sección III de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 3.1. Aprovechamiento	
Información que se solicita: fuentes de extracción de agua, número de título de concesión o asignación, región hidrológica, aprovechamiento anual	
Documentos de soporte y referencias: título de concesión o asignación de la fuente de extracción o abastecimiento de agua (CNA-01-003, CNA-01-008 o CNA-01-010),Contrato de abastecimiento de agua con el municipio o la delegación, recibo/factura del servicio de abastecimiento de agua.	
• Elección incorrecta de la región hidrológica de acuerdo a la ubicación del	**Ejemplo 3.1.** Registro y cálculo de consumos de agua

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
establecimiento • Selección errónea de unidades	
Tabla 3.2.1. Descargas a bienes nacionales (emisión) y al alcantarillado (transferencias)	
Información que se solicita: tipo de descarga número de la descarga, procedencia de la descarga, destino de la descarga, nombre del cuerpo receptor de agua nacional, región hidrológica, tratamiento anual dentro del establecimiento	
Documentos de soporte y referencias: para emisión (descarga a cuerpo de aguas nacionales): permiso de descarga de aguas residuales (CNA-01-001), condiciones de descarga, gastos volumétricos de agua tratada; para transferencia (descarga al alcantarillado), permiso de descarga, gastos volumétricos de agua tratada.	
Reporte de descargas al alcantarillado como emisión, siendo estas transferencias	**Ejemplo 3.2.1.** Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua
Tabla 3.2.2. Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Información que se solicita: volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Documentos de soporte y referencias: Gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales sólo cuando se descarga a aguas nacionales	
• El volumen total de descarga no corresponde a la suma de descargas consideradas como emisiones • Descargas reportadas en unidades diferentes a metros cúbicos, lo que magnifica el valor de la descarga	**Ver abajo en este recuadro, la información para la tabla 3.2.3. de la COA**
Tabla 3.2.3 .Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales	
Información que se solicita: parámetro, volumen, concentración y emisión de cada descarga emisión total anual	
Documentos de soporte y referencias: de descargas que se emiten; reportes trimestrales que incluyen gastos volumétricos, estudios de monitoreos de las aguas residuales, presentados a la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales. De descargas que se transfieren: declaraciones trimestrales y anuales que presentan en las oficinas autorizadas por la Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP), monitoreos de descargas de aguas residuales, gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales.	
• El valor de la descarga no corresponde a las unidades de volumen (litros/año), concentración de cada contaminante (mg/litro) y emisión de cada contaminante (mg/año) • Omisión del reporte de parámetros normados para algunas descargas reportadas en la tabla 3.2.1 • Confusión en el reporte entre concentración y emisión • Error en el cálculo de emisión para cada contaminante • No se suman las emisiones de cada contaminante de todas las descargas, para obtener la emisión total anual • Cálculo incorrecto en la conversión de unidades al momento de reportar la emisión total anual	**Metodología general 3.2.2.** para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Criterios para el reporte** de contaminantes en descargas de agua residuales cuando se tienen valores por debajo del límite de detección **Algoritmo 3.2.3-1.** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Ejemplo 3.2.3-1ª.** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Figura 41.** Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales. (parámetros de la NOM-002-SEMARNAT-1996) **Figura 42.** Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas. **Ejemplo 3.2.3-1b.** Cálculo de la emisión del

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	contaminante a partir de los promedios de la concentración de cada uno **Ejemplo 3.2.3-2.** Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

Metodologías y memorias de cálculo

Tabla 3.1. Aprovechamiento o uso de agua

En esta tabla se tiene que incluir cuánta agua se tomó de cada fuente (pozos, red de agua, etc.). Para obtener este dato, por lo general es suficiente con sumar los consumos parciales cuidando las unidades. Se sugiere llevar una hoja de cálculo en donde se pueda registrar adecuadamente el agua que se consume por tipo de fuente, de preferencia en metros cúbicos.

Ejemplo 3.1. Registro y cálculo de consumos de agua

Para una empresa del sector, se calcula el consumo de agua partiendo de los pagos de los consumos tomados de la red de suministro, los volúmenes de extracción de agua subterránea y superficial, la siguiente figura resume la información de la empresa.

Período de tiempo	Superficial m3	Subterránea m3	Red m3
enero	1,363		246
febrero	1,556		281
marzo	1,473		285
1er trimestre	4,392	0	812
2do trimestre	3,465	16,721	865
3er trimestre	3,753	13,422	722
4to trimestre	3,442	14,234	852
Totales	15,052.00	44,377.00	4,063.00

Figura 44. Imagen de la hoja de cálculo usada para recopilar la información de consumos de agua del ejemplo de cálculo de éstos. El resultado es la suma en cada caso.

Nota: La fila del 1er trimestre es la suma de los consumos por meses, se presenta así porque en algunos casos se tienen notas, facturas, permisos o mediciones de consumos por meses.

Para los datos en litros se hizo la conversión a metros cúbicos (dividir entre 1,000), y

el resto fue sumar cada consumo.

Apartado 3.2 Descarga de aguas residuales

Tabla 3.2.1 Descarga a cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales (emisión) y alcantarillado (transferencia)

En la presente, se debe capturar la información que permita identificar en donde se realizan las descargas de agua residual, y en función de esto, definir si se trata de emisiones (cuando se envían a aguas o bienes nacionales) y/o transferencias (cuando se envían al alcantarillado); así como el tipo de tratamiento recibido y la cantidad de agua tratada dentro del establecimiento.

Para calcular las cantidades a reportar, la metodología más usada es la de registrar y sumar los volúmenes de agua tratada a lo largo del tiempo (un periodo anual de actividades), apoyándose en documentos y mediciones sobre las mismas.

Ejemplo 3.2.1. Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua

Partiendo de la información de pago de derechos de descargas de aguas residuales que se emiten (para riego) de una empresa del sector, de las descargas a un cuerpo superficial y del medidor de descargas de aguas residuales que se transfieren (al alcantarillado), se construyó la siguiente hoja de cálculo que se aprecia en la siguiente figura.

Agua para Riego

Trimestre	1ero	2do	3ero	4to	Total anual
Descarga (m^3)	152	201	110	114	577

Agua descargada a un cuerpo superficial de agua

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	130	134	121	98	77	88
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	143	155	67	75	113	131
Tota	1,332					

Agua descargada a las alcantarillas

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	119	101	88	73	64	69
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	77	80	45	65	70	75
Tota	926					

Figura 45. Imagen de la hoja de cálculo usada para el cálculo de los volúmenes de descargas de agua

Los totales corresponden a la suma de las descargas y transferencias de cada periodo de tiempo, se cuidó que los datos ingresados en la hoja cálculo tuvieran las mismas unidades.

Tabla 3.2.2. Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales

Tabla 3.2.3. Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales

En estas tablas, se tiene que capturar la información que identifica los volúmenes de las descargas y contaminantes presentes en las descargas de agua residual, los cuales se emiten (a aguas o bienes nacionales) o se transfieren (al alcantarillado).

Para obtener el requerimiento de la tabla 3.2.2, el volumen total anual de descargas debe de corresponder a la suma los volúmenes de agua residual, pero sólo de las descargas que se vertieron en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales en un periodo anual de actividades, para ello, los documentos y mediciones sobre las mismas, son la fuente principal de información.

Para poder obtener el volumen de cada descarga, requerido por la tabla 3.2.3 se tienen que estimar básicamente igual que para la tabla 3.2.1. Para poder calcular la emisión o transferencia de contaminantes presentes en el agua, hay que considerar que éstas podrían reportarse en la tabla 5.2 por lo que se debe de hacer la misma consideración que se expuso para la tabla 2.3, misma que se muestra a continuación.

Metodología general 3.2.2. Reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Dada la estructura de la COA es importante saber en donde reportar la información, esta metodología es básicamente la misma que la 2.3, se sugiere revisarla junto con la 5.2 para tener más claridad sobre este importante aspecto del reporte de la COA.

El resto de los algoritmos y ejemplos presentes para esta tabla, apoyan en la elaboración de los cálculos que es necesario hacer antes de evaluar en dónde reportar la información.

Por lo general, en el cálculo de emisiones y transferencia de contaminantes presentes en el agua, se parte de mediciones directas, mismas que en ocasiones reportan valores por debajo del límite de detección (del método analítico de laboratorio), por lo que la SEMARNAT ha establecido criterios al respecto, mostrados a continuación. Posteriormente se muestran los ejemplos y algoritmos de cálculo relacionados con la medición directa, aunque también pueden hacerse por cualquier

otra metodología (modelos matemáticos, balance de materia, factores de emisión, etc.) siempre y cuando esté justificado.

Criterios para el reporte de contaminantes en descargas de agua residuales cuando se tienen valores por debajo del límite de detección

Para estimar las emisiones al agua de contaminantes que presentan valores por debajo del límite de detección en los monitoreos realizados, el establecimiento debe usar un juicio razonable sobre la presencia y cantidad de contaminante, basado en la mejor información disponible. Una señal de que la cantidad de químico está por debajo del límite de detección no es equivalente a afirmar que el producto químico no está presente.

Se consideran los siguientes criterios para el reporte de contaminantes en descargas de aguas residuales:

a) Si todos los monitoreos para una sustancia química están por debajo del límite de detección y sin embargo se tiene conocimiento de que el químico está presente, esto es cuando el establecimiento tiene dentro de sus insumos la sustancia de referencia o esta se produce o maneja dentro del proceso, deberá emplearse y reportarse una concentración equivalente a la mitad del límite de detección.

b) Si todos los monitoreos para una sustancia química reportan un valor por debajo del límite de detección del método analítico y no existe ninguna posible fuente de la sustancia química en el proceso, se podrá emplear un valor de cero para el reporte y estimación de las emisiones.

c) Si un establecimiento genera una descarga de agua residual, la cual a su vez proviene de una corriente de alimentación al establecimiento y de acuerdo a los muestreos realizados por un laboratorio acreditado esta alimentación contiene de fondo una concentración de un contaminante. El establecimiento sujeto a reporte de la COA deberá estimar y reportar las emisiones considerando la contribución del contaminante generada por sus operaciones. El establecimiento deberá presentar los resultados de los monitoreos en formato impreso ante la SEMARNAT en conjunto con su COA, así como las memorias de cálculo empleadas en la estimación de las emisiones.

d) Si los monitoreos de una descarga de agua residual cuentan con al menos un valor de concentración por encima del límite de detección para el contaminante a reportar. En el cálculo del valor promedio de la concentración del contaminantes, deberá considerarse para los valores que se reportaron por debajo del límite de detección un valor de concentración equivalente al límite de detección y para los valores por encima del límite de detección deberá emplearse el valor numérico reportado en el monitoreo.

Algoritmo 3.2.3-1. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Dado que las normas en materia de agua piden una serie de parámetros ya incluidos en la COA, cada empresa tendrá que tomar muestras de sus descargas (transferencias o emisiones), para hacer determinaciones de cada parámetro (que aplique a su caso), ya que la concentración a reportar en la COA debe ser el promedio aritmético de las concentraciones determinadas en el período de reporte. Este algoritmo, corresponde al cálculo de un promedio aritmético común (igual que el usado para el requerimiento de tabla 2.2).

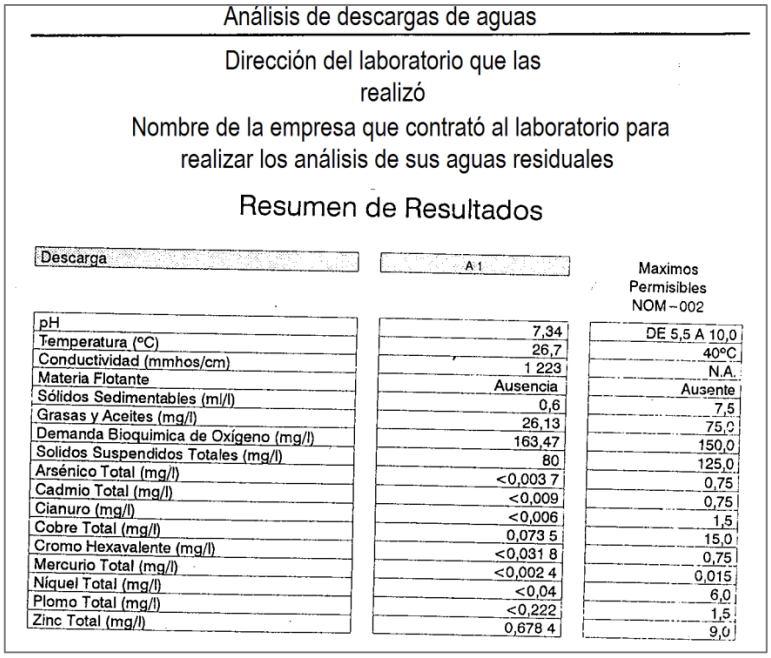
Esta metodología corresponde a un promedio aritmético común.

1. Tomar la información del laboratorio o estudio de aguas residuales de la empresa, para auxiliarse en el cálculo, se puede utilizar una hoja de cálculo simple con los campos adecuados para la tabla 3.2.3.

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) solo pide el promedio (no los monitoreos), solo se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, cuidando que la información corresponda al punto reportado y que las unidades sean las mismas.

Ejemplo 3.2.3-1ª. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 3.2.3 se parte de la información de los estudios de transferencias (para este caso). Supóngase una empresa del sector, cuenta con el siguiente análisis de laboratorio y éste es el adecuado para tomar la información.



Análisis de descargas de aguas

Dirección del laboratorio que las realizó

Nombre de la empresa que contrató al laboratorio para realizar los análisis de sus aguas residuales

Resumen de Resultados

Descarga	A1	Maximos Permisibles NOM – 002
pH	7,34	DE 5,5 A 10,0
Temperatura (°C)	26,7	40°C
Conductividad (mmhos/cm)	1 223	N.A.
Materia Flotante	Ausencia	Ausente
Sólidos Sedimentables (ml/l)	0,6	7,5
Grasas y Aceites (mg/l)	26,13	75,0
Demanda Bioquimica de Oxígeno (mg/l)	163,47	150,0
Solidos Suspendidos Totales (mg/l)	80	125,0
Arsénico Total (mg/l)	<0,003 7	0,75
Cadmio Total (mg/l)	<0,009	0,75
Cianuro (mg/l)	<0,006	1,5
Cobre Total (mg/l)	0,073 5	15,0
Cromo Hexavalente (mg/l)	<0,031 8	0,75
Mercurio Total (mg/l)	<0,002 4	0,015
Níquel Total (mg/l)	<0,04	6,0
Plomo Total (mg/l)	<0,222	1,5
Zinc Total (mg/l)	0,678 4	9,0

Figura 46. Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales

En la presente se observa que se determinan las concentraciones de los parámetros pedidos por la NOM-002-SEMARNAT-1996.

La información presente en un estudio como éste, se ha concentrado en una hoja de cálculo que incluye las operaciones, misma que se muestra en la figura a continuación.

					Monitoreos					
Descarga	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad
A1	NOM-002	pH	5.5 a 10		7.34	7.55	6.81	7.33	7.2575	
A1	NOM-002	Conductividad	NA	mmhos/cm	1223	1211	1145		1193	mmhos/cm
A1	NOM-002	Temp	40	C	26.7	27	26.3		26.666667	C
A1	NOM-002	Materia Flot	Ausente	mg/l	0	0			0	mg/l
A1	NOM-002	Sólidos Sed	7.5	mg/l	0.6	0.2	0.3		0.3666667	mg/l
A1	NOM-002	Grasas y aceites	75	mg/l	26.13	24.8			25.465	mg/l
A1	NOM-002	DBO	150	mg/l	67.55	59.45			63.5	mg/l
A1	NOM-002	SST	125	mg/l	83	87	85		85	mg/l
A1	NOM-002	As total	0.75	mg/l	0.21	0.12	0.15	0.13	0.1525	mg/l

Figura 47. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas

Las operaciones son automáticas, para el caso del As total el promedio corresponde a (0.21+0.12+0.15+0.13)/4=0.1525mg/l.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de magnitud de los estudios reales.

Ejemplo 3.2.3-1b. Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la concentración de cada uno

Una vez que se tienen las concentraciones promedio de cada contaminante o

parámetro, se calcula la emisión de esa descarga en particular, para esto es necesario ingresar el volumen de dicha descarga en litros por año, (verificar que este sea correspondiente con el dato ingresado en la tabla 3.2.1) y multiplicarlo por la concentración en mg/L.

Una vez obtenida la emisión por cada descarga, se suman las contribuciones por parámetro o contaminante de todas las descargas para obtener la emisión total anual (al agua) de dicho contaminante.

Tomando la información del ejemplo anterior, la concentración del arsénico fue de 0.1525mg/L, si el flujo de la descarga en el año de reporte fue de 1,332m^3, la emisión de As de esa descarga fue de (0.1525mg/L)(1,332m^3/año)(1000L/m^3)=203,130mg emitidos al agua en el periodo correspondiente. Se hace lo mismo para el resto de los contaminantes.

Ahora supóngase que se tienen otras 2 descargas con volúmenes de 13,500m^3 y 30,000m^3 y con concentraciones promedio de As de 0.1223mg/L y 0.0755mg/L. El cálculo es igual para cada caso, siendo la emisión de cada una de estas descargas de 1,651,050mg/año y 2,265,000mg/año. Por lo tanto, la emisión total al agua de la empresa es la suma, que corresponde a 4,119,180mg/año. Puesto que se rebasa el umbral de emisión (de 1kg/año) para esta sustancia RETC, la emisión se debe de reportar en la tabla 5.2, en caso contrario se reporta en la tabla 3.2.3.

A través del software de la COA solo se necesita capturar el volumen por descarga y la concentración promedio por cada contaminante. Realizar el cálculo (de la emisión) por otro medio (una hoja de cálculo por ejemplo) es útil en caso de un parámetro RETC (por ejemplo metales y sus compuestos) para poder decidir si se reporta en esta tabla o en la 5.2, de igual forma como se hizo con aquellos contaminantes RETC de la tabla 2.3.

Balance de materiales

En muchas plantas, se puede dar el caso de tomar el agua para enfriar algún equipo y posteriormente, devolverla a la fuente con unos grados más de temperatura y probablemente con una concentración de contaminantes ligeramente diferente a la del agua de entrada, en parte por la adición de contaminantes durante el uso de esta agua y en otra por la disminución del volumen de ésta por alguna causa como pérdidas por evaporación.

Nota: el algoritmo general para realizar balances de materiales es el mismo que el mostrado para la tabla 2.3.

Ejemplo 3.2.3-2. Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

En una empresa del sector, se hizo un balance de materiales para determinar, a partir de los análisis de laboratorio del agua de entrada y de salida, la cantidad de

contaminantes agregados durante su uso. En la siguiente figura, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con las concentraciones, los flujos y los cálculos ya realizados.

	Entrada		Salida			
	Vol (L/año)	6,345,675	Vol (L/año)	5,711,108		
Contaminante	Conc. mg/L	mg/año	Conc. mg/L	Emi mg/año	Diferencia	Umbral mg
Temp	20.00		28.00		8	
Grasas y aceites	0.000000	0	0.000018	103	103	
As total	0.430000	2,728,640	0.623301	3,559,738	831,097	1,000,000.00
Cd total	0.560000	3,553,578	0.657322	3,754,039	200,461	1,000,000.00
CN total	1.210000	7,678,267	1.387742	7,925,546	247,279	1,000,000.00
Cu total	3.550000	22,527,146	3.959794	22,614,810	87,664	1,000,000.00
Cr hexa	0.000550	3,490	0.000767	4,381	891	1,000,000.00
Hg total	0.000400	2,538	0.000512	2,926	388	1,000,000.00
Ni total	2.790000	17,704,433	3.119963	17,818,443	114,010	1,000,000.00
Pb total	0.880000	5,584,194	0.987217	5,638,100	53,906	1,000,000.00
Zn total	2.340000	14,848,880	2.612371	14,919,533	70,654	1,000,000.00

Figura 48. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para recopilación de información y para el cálculo del balance de materiales contaminantes presentes en el agua

Las mediciones de las concentraciones a la entrada y salida provienen del laboratorio, los flujos de entrada y salida fueron determinados por cálculos de ingeniería que se hacen considerando lo siguiente: conociendo las características del equipo en donde se utilizó el agua de enfriamiento, se calcula la carga térmica transferida al agua y con la diferencia de temperaturas de ésta, se estima el volumen de agua de entrada, para el volumen del agua de salida se estima la cantidad de pérdidas por evaporación.

La estimación de la masa de cada contaminante es la multiplicación de los flujos por las concentraciones. Una vez que se tienen los resultados de la masa a la entrada y la salida, se restan (salida menos entrada) y se determina la cantidad de contaminantes “aportados” por el proceso. Si esta diferencia es mayor al umbral, la información se carga en la tabla 5.2, y no en la tabla 3.2.3, para este caso ningún contaminante se reporta en la tabla 5.2.

Nota 2: Las diferencias que se obtienen pueden deberse a pequeños aportes del proceso pero también al margen de error de los métodos de medición.

Nota 3: En un caso real, el balance tiene que ser tan complejo como se necesite, considerando las unidades, etapas, salidas y entradas propias de una instalación. Este ejemplo supone un uso simple del agua (tal vez una etapa de lavado o agua de enfriamiento de un solo paso).

Nota 4: Supóngase, solo para este ejemplo, que no existen estos mismos contaminantes en emisiones al aire, ni en residuos peligrosos, ni hubo operación anormal (paros, arranques, accidentes) que los generara (si no fuera el caso, entonces se tendrían que sumar al análisis estos datos para determinar en donde se reportarían, como lo indica la metodología 5.2 y 2.3 de este documento).

Cálculos de ingeniería

Éstos son todos aquellos que se hacen, con fundamento en el conocimiento del proceso mismo (empírico y teórico) para hacer una estimación específica, pueden incluir consideraciones y suposiciones muy particulares para el caso (deben estar fundamentadas).

REGISTRO DE LA GENERACIÓN, MANEJO Y TRANSFERENCIA DE RESIDUOS PELIGROSOS

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se reportan los Residuos Peligrosos Generados, su almacenamiento y manejo. Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Conocer cuáles son los residuos peligrosos que genera el establecimiento.
- Conocer la lista de residuos peligrosos registrados ante la SEMARNAT.
- Determinar si durante el año de reporte, se generaron nuevos residuos peligrosos.
- Calcular la cantidad de residuos generados y almacenados durante el año de reporte (bitácora del almacén temporal de residuos peligrosos).
- Calcular la transferencia de residuos peligrosos durante el año de reporte (manifiestos de entrega, transporte y recepción de residuos peligrosos).
- Conocer el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento.
- Para el caso de las empresas que utilizan los servicios de centros de acopio, conocer el nombre del segundo transportista (quien lleva los residuos del centro de acopio al destino final) y el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento.

Para la correcta elaboración de esta sección, es importante recordar que existen varias tablas presentes en el instructivo para la elaboración de la COA (en el programa de reporte se activan al seleccionar la identificación o clave del residuo en la sección IV de la COA), con información de diferentes Normas Oficiales Mexicanas que clasifican las diferentes categorías de residuos peligrosos, como se puede ver en el siguiente recuadro:

Recuadro 18. Catálogo de claves del Instructivo para la elaboración de la COA

Tabla	Contenido de la tabla o listado	
4.5	Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Residuos Peligrosos y Suelos Contaminados.	
4.9a	Clasificación de Residuos Peligrosos NOM-052-SEMARNAT-2005	
	Listado 1	Clasificación de residuos peligrosos por fuente específica
	Listado 2	Clasificación de residuos peligrosos por fuente no específica
	Listado 3	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos agudos)
	Listado 4	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos crónicos)
	Listado 5	Clasificación por tipo de residuos, sujetos a condiciones particulares de manejo
4.9b	Residuos peligrosos y productos usados, caducos, retirados del comercio o de desecho, sujetos a planes de manejo	
4.9c	Clave del tipo genérico para la identificación del residuo peligroso	

Tabla	Contenido de la tabla o listado
4.10	Procesos típicos de reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final de residuos
4.11	Clave y clasificación de suelos a tratar
4.12	Clave y clasificación de los procesos de tratamiento de suelos contaminados

Además, la principal fuente de información son los documentos tramitados en materia de residuos peligrosos y/o sitios contaminados que se muestran en el siguiente recuadro:

Recuadro F. Información requerida para reportar la Sección IV de la COA

<table>
<tr><th>Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)</th><th>Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo</th></tr>
<tr><td colspan="2">Tabla 4.1. Registro de generación y transferencia de Residuos Peligrosos</td></tr>
<tr><td colspan="2">Información que se solicita: nombre y número de registro como generador, identificación del residuo, generación anual del residuo, área de generación, modalidad de manejo, plan de manejo, número de autorización o actividades de las condiciones particulares de manejo, transferencia de residuos peligrosos generados</td></tr>
<tr><td colspan="2">Documentos de soporte y referencias: registro como generador de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-017-A/B), NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos, bitácoras de residuos peligrosos y sitios contaminados (SEMARNAT-07-027-A/C/D) y manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032)</td></tr>
<tr><td>• Reportan las cantidades de generación y transferencia de residuos en unidades diferentes a las de masa
• Incoherencia en la trazabilidad de los residuos generados: si se transfirieron, están almacenados o se manejaron dentro del establecimiento
• Las empresas transportistas o de destino final no cuentan con autorización de la SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes</td><td>Figura 44. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos.
Estimación de la masa del residuo mediante el pesado directo, por promedios, por volumen
Ejemplo 4.1-1. Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa química generadora</td></tr>
<tr><td colspan="2">Tabla 4.2. almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento</td></tr>
<tr><td colspan="2">Información que se solicita: número de almacén, tipo de almacenamiento, características del almacén, residuos peligrosos almacenados, tiempo máximo de almacenamiento</td></tr>
<tr><td colspan="2">Documentos de soporte y referencias: bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), características físicas de la instalación para el almacenamiento de residuos peligrosos. Cuando aplique: Oficio de prórroga para el almacenamiento de residuos peligrosos</td></tr>
<tr><td>El periodo de almacenamiento es mayor a 3 meses y no existe documento oficial de prórroga de almacenamiento</td><td>Ejemplo 4.2-1. Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días</td></tr>
<tr><td colspan="2">Tabla 4.3. manejo de residuos peligrosos</td></tr>
<tr><td colspan="2">Información que se solicita: actividad que realiza el establecimiento, número de identificación de la empresa generadora de residuos peligrosos, identificación del residuos, nombre y número de la autorización del transportista, modalidad de manejo, total manejado, nombre y No. de autorización de la empresa de destino final</td></tr>
<tr><td colspan="2">Documentos de soporte y referencias: Manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de residuos vigentes</td></tr>
</table>

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	**Figura 49** Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros **Consideraciones especiales** para el llenado de la tabla 4.3
Tabla 4.4. Informe de atención a recomendaciones realizada a Planes de Manejo de Residuos Peligrosos	
Información que se solicita: recomendaciones, metas, indicadores, avance de metas, atención a las recomendaciones, justificación de acciones diferentes a las recomendaciones	
Documentos de soporte y referencias: plan de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-024-A/B/C/D), recomendaciones del plan de manejo, programa o acciones de cumplimiento de las recomendaciones	
• Hay omisión del seguimiento a las recomendaciones del plan de manejo • No se realizan las aclaraciones cuando no se da cumplimiento a las recomendaciones respectivas	
Tabla 4.5. Tratamiento de suelos contaminados	
Información que se solicita: número de identificación de la empresa prestadora de servicio, ubicación del sitio contaminado y modalidad del tratamiento, clave del suelo a tratar, tipo de tratamiento, total de tratamiento, nombre y número de autorización del transportista, nombre y número de autorización del destino final	
Documentos de soporte y referencias: manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de suelos contaminados y materiales semejantes a suelos contaminados vigentes	
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

Tabla 4.1. Registro de generación de residuos peligrosos

En esta tabla se captura la información referente a los residuos peligrosos generados en la empresa, ésta deberá de contratar a terceros autorizados por la SEMARNAT para manejarlos o transferirlos a otra empresa que los utilice como insumos dentro de un plan de manejo.

Las empresas generadoras que manejen sus RPs dentro de su establecimiento reportan la generación en la 4.1 y el manejo en la 4.3 solo cuando el manejo incluya

reciclaje y/o tratamiento, éstas no tienen número de autorización sino el número de oficio, mismo que se captura en la parte superior de la tabla 4.3, (no en la columna que se observa a la derecha).

Cuando la empresa que maneja los residuos es parte de la misma empresa o consorcio pero está dada de alta con otra razón social, entonces, cada una reporta una COA, la empresa generadora reporta la tabla 4.1 y la tratadora la 4.1 y la 4.3.

Para el caso de las empresas tratadoras, en esta tabla deben de reportar los residuos que generen las actividades que éstas realicen, como pueden ser aquellos derivados del mantenimiento de sus instalaciones, los generados por sus procesos de tratamiento etc.

Para la estimación de las cantidades a reportar existen varias metodologías, generalmente las utilizadas son muy simples (pesado directo del RP, promedios de contenedores), aunque en estricto sentido se puede usar cualquiera (factores de emisión, balances de materiales, datos históricos, modelos matemáticos etc.), a continuación se presentan metodologías para los casos más comunes.

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.1 de la COA (de ser necesario) como la mostrada en la siguiente figura:

	Transferencia de los residuos		Idnetificación del residuo										Generación				
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo
Automotriz de México	29-Ene-09	23-May-09	RP7/17				X							5,267	kg	CM	CP1	NA
Automotriz de México	05-Feb-09	01-Ago-09	RP7/17				X							5,453	kg	CM	CP1	NA
Automotriz de México	20-Mar-09	22-Jul-09	RP7/17				X							3,876	kg	CM	CP1	NA
Automotriz de México	15-Abr-09	05-Sep-09	RP7/17				X							3,799	kg	CM	CP1	NA
Automotriz de México	22-Jun-09	03-Nov-09	RP7/17				X							2,349	kg	CM	CP1	NA

Figura 49. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos. Nota: La empresa “Automotriz de México” servirá en los ejemplos de esta sección

Si se tienen varios lotes del mismo residuo, se puede hacer que la hoja de cálculo que los sume y/o haga las conversiones de unidades necesarias para que se tengan las cantidades totales listas para ingresarse al formato de la COA.

Estimación de la masa del residuo mediante el pesado directo

Se dan casos, en los que la empresa que maneja los residuos peligrosos, necesita del peso de éstos (muchas veces incluido el peso del contenedor) por lo que la empresa generadora o ambas realizan el pesado de todos los contenedores (tambos

de 200 litros de capacidad por ejemplo), para este caso, solo es necesario consultar los certificados y documentos donde se registre esta información.

Estimación por promedios

Si se tienen varias unidades o contenedores de residuos peligrosos y no se pueden pesar todas las unidades, se toma una muestra representativa del total y se pesa cada uno de los contenedores, la suma total se divide entre el número de contenedores y el resultado se multiplica por el total de contenedores.

Estimación por volumen (para líquidos)

Si se conoce la densidad del residuo (por ejemplo, aceite hidráulico) y el volumen del contenedor, se calcula la masa multiplicando estas dos cantidades, adicionalmente se puede conocer el peso del contenedor vacío el que debe de sumarse, una vez conocido el peso estimado de cada contenedor, se multiplica por el número de contenedores para obtener la masa total del residuo.

⚠ Para registrar la modalidad de manejo, se deben de tener en cuenta los siguientes términos con la finalidad de evitar confusiones.

Disposición final es la acción de depositar o confinar permanentemente los residuos en sitios e instalaciones, cuyas características permitan prevenir su liberación al ambiente y las consecuentes afectaciones a la salud de la población y a los ecosistemas y sus elementos. La disposición final de residuos peligrosos puede realizarse en confinamiento controlado y/o confinamiento en formaciones geológicamente estables.

Por otra parte el reciclaje es la transformación de los residuos, a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico, evitando así su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas sin perjuicio para la salud, los ecosistemas o sus elementos; mientras que co-procesamiento es la integración ambientalmente segura de los residuos generados por una industria o fuente conocida, como insumo a otro proceso productivo.

Tabla 4.1. Registro de transferencia de residuos peligrosos

En esta segunda parte de la tabla 4.1 se debe de identificar claramente qué cantidad y tipo de residuos se generaron en qué año y la cantidad de éstos que salieron en el año de reporte, para hacerlo se tiene que hacer un balance de materiales apoyándose en las fechas de entrada y salida de residuos peligrosos. No olvidar que aquí se anotan los residuos transferidos que se generaron dentro de la instalación.

A continuación se presenta un ejemplo del balance mencionado. Puesto que éste es igual tanto para empresas generadoras, generadoras que tratan sus propios residuos y tratadoras (o prestadoras de servicios de manejo) que tratan o transfieren residuos

que ellas mismas generan, el ejemplo presente es útil y sirve de contexto al resto de los de esta sección.

Ejemplo 4.1-1. Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa generadora

En la siguiente figura se resume la información colectada del almacén de residuos peligrosos de RPs generados en la instalación de la empresa generadora (en este caso, la compañía denominada “Automotriz de México” que es hipotética), así como el balance por año de entradas y salidas (parte de abajo) de la misma.

	Transferencia de los residuos		Idnetificación del residuo										Generación		
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento
Automotriz de México	29-Ene-09	23-May-09	RP7/17				X							5,267	kg	CM
Automotriz de México	05-Feb-09	01-Ago-09	RP7/17				X							5,453	kg	CM
Automotriz de México	20-Mar-09	22-Jul-09	RP7/17				X							3,876	kg	CM
Automotriz de México	15-Abr-09	05-Sep-09	RP7/17				X							3,799	kg	CM
Automotriz de México	22-Jun-09	03-Nov-09	RP7/17				X							2,349	kg	CM
Automotriz de México	30-Ago-09	10-Ene-10	RP7/17				X							2,822	kg	CM
Automotriz de México	08-Sep-09	13-Feb-10	RP7/17				X							4,098	kg	CM
Automotriz de México	27-Oct-09	02-Abr-10	RP7/17				X							5,891	kg	CM
Automotriz de México	11-Dic-09	29-May-10	RP7/17				X							4,889	kg	CM
Automotriz de México	05-Ene-10	03-Jul-10	RP7/17				X							5,236	kg	CM
Automotriz de México	12-Feb-10	03-Dic-10	RP7/17				X							5,679	kg	CM
Automotriz de México	12-Feb-10	31-Dic-10	RP7/17				X							5,367	kg	CM
Automotriz de México	05-May-10	31-Dic-10	RP7/17				X							5,278	kg	CM
Automotriz de México	07-Ago-10		RP7/17				X							8,975	kg	CM

TOTALES	Transferencia de los residuos		Idnetificación del residuo										Generación		
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento
Automotriz de México	2009	2009	RP7/17				X							20,744	kg	CM
Automotriz de México	2009	2010	RP7/17				X							17,700	kg	CM
Automotriz de México	2010	2010	RP7/17				X							21,560	kg	CM

Figura 50. Imagen de la hoja de cálculo con información y cálculos sobre la generación y transferencia de residuos de la empresa “Automotriz de México” usada como ejemplo

En la parte de arriba se observan las entradas y salidas de un tipo de residuo peligroso, que para este caso son aceites gastados utilizados en operaciones de maquinado, con la fecha correspondiente.

Para calcular el balance por año, se suman todos aquellos residuos que sean compatibles con el criterio de fechas (la hoja lo hace automáticamente en este caso), por ejemplo, para los residuos generados en el 2009 y transferidos ese mismo año solo se toman en cuenta los 5 primeros valores (obsérvese las fechas), es decir 5,2676+5,453+3,876+3,799+2,349 = 20,744kg, se hace lo mismo con los dos casos siguientes.

Si el año de reporte es el 2010, entonces de esta base de datos se toman para la COA los residuos transferidos en 2010 que se generaron en 2009 (17,700kg) y los residuos generados en 2010 que se transfirieron en 2010 (21,560kg).

El último lote de residuos no tiene fecha de salida porque todavía no salen del almacén, mismo que al ser transferido (en el 2011) se verá reflejado al reportar ese año en el 2012.

Nota: Al tener más de 6 meses en el almacén de RP, se debe contar con un permiso de la SEMARNAT para fines de este ejemplo.

Nótese como es que dos entradas de RPs tienen la misma fecha de entrada pero diferente fecha de salida, esto es porque un lote entró en la fecha 12-feb-10 pero solo una parte de éste salió el 3-dic-10 mientras que otra se quedó en el almacén.

La información de los transportistas, centros de acopio y empresa tratadora también se han incluido para este ejemplo, en la figura siguiente se muestran las celdas de la hoja de cálculo usada que contienen esta información.

	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
Automotriz de méxico	29-Ene-09	23-May-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	05-Feb-09	01-Ago-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	20-Mar-09	22-Jul-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	15-Abr-09	05-Sep-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	22-Jun-09	03-Nov-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	30-Ago-09	10-Ene-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	08-Sep-09	13-Feb-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	27-Oct-09	02-Abr-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	11-Dic-09	29-May-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	05-Ene-10	03-Jul-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	12-Feb-10	03-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	12-Feb-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	05-May-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	07-Ago-10					
TOTALES	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
Automotriz de méxico	2009	2009	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	2009	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	2010	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México

Figura 51. Imagen de la hoja de cálculo con la información de los transportistas, centro de acopio y empresa tratadora contratada por la empresa generadora de residuos “Automotriz de México” usada para estos ejemplos

Como se ve en el ejemplo, la empresa tratadora, contratada por “Automotriz de México” para hacer el tratamiento de sus residuos es “TREPESA de México” la cual tiene que hacer consideraciones adicionales para reportar la generación de RPs y sus transferencias, estos aspectos se pueden ver en la guía RPs.

Tabla 4.2. Almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento

En esta parte se captura la información de las características del almacén (o almacenes) de residuos peligrosos de la empresa, apoyándose en los documentos adecuados o consultando al departamento o personal adecuado.

En la parte correspondiente al inventario de residuos se debe de reportar la cantidad máxima de cada residuo, generado en la instalación, que hubo en el año de reporte, sin incluir a aquellos que se recibieron de otros generadores (de ser el caso), así como el tiempo máximo que algún lote de cada residuo estuvo en el almacén.

El almacén físico puede ser el mismo para los RPs generados por la empresa que para aquellos generados por otras, dependiendo de criterios técnicos y logísticos, aunque el trámite para un almacén que guarde RPs de terceros es diferente al necesario solo para guardar RPs generados en la propia instalación. Esto con fundamento en el Artículo 80 de la Ley General de Prevención y Gestión Integral de Residuos y el Artículo 82 de su reglamento.

Ejemplo 4.2-1. Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días

Lo primero es capturar la información que se pide para detallar las características de cada almacén temporal de RPs que se tenga en la instalación, para ello se puede utilizar una hoja de cálculo, en la siguiente figura se ve parte de una, utilizada como base de datos y para hacer cálculos necesarios de este ejemplo.

ID del residuo	# Alm	BT	I	Loc	VEN	ILM
L6	4	X		LC	VF	NE
SO4: RII	1	X		LC	VF	NE

Figura 52. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa generadora de residuos “Automotriz de México” usada para estos ejemplos. Parte de identificación del residuo y las características del almacén

Posteriormente hay que ingresar la información sobre los lotes que cada almacén guarda, el programa de reporte de la COA lo despliega en otra pantalla al hacer “click” en el rectángulo de RPs almacenados (columna siguiente a la derecha de ILM) en la siguiente figura se muestra otro fragmento de la hoja de cálculo usada como base de datos, bitácora y para hacer los cálculos necesarios.

Indentificación del generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida o	Días en el almacén	Oficio de prórroga	ID del residuo	Masa total del RP	U	Forma de almacenamiento
Automotriz de México	23-Jun-09	07-Jul-09	15		L6	10	ton	tolva
Automotriz de Mézico	05-May-09	06-May-09	2		SO4: RII	394	kg	Cont. De lodos

Figura 53. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa generadora de residuos “Automotriz de México” usada para estos ejemplos. Parte de la estimación de estancia en días en el almacén de RPs, masa del residuo y detalles de la forma de almacenamiento

En la figura anterior, la identificación del generador que se ve es solo para resaltar, que solo se reporta en esta tabla (la 4.2 de la COA) aquellos residuos producidos por el establecimiento, las fechas de entrada y salida son para hacer el cálculo de los días en el almacén temporal, el oficio de prórroga es en caso de que el residuo tenga más de 6 meses almacenado (debe de incluir una fecha de prórroga), la identificación del residuo va de acuerdo a sus características y finalmente el volumen o masa que forma dicho residuo.

La información requerida en la tabla 4.2, constituye un complemento a la ingresada en la 4.1, por lo que se pueden obtener de una misma base de datos, de existir varios lotes iguales del mismo residuo, se pueden sumar previamente, tal y como se hizo en el ejemplo 4.1-1 para reportar aquí los residuos agrupados por tipo, para tal caso, el tiempo en el almacén será el del lote que duró más días en éste.

Para el reporte de la COA se pide que todo lo referente al manejo de RPs de terceros (empresas tratadoras, prestadoras de ese servicio) se incluya en la tabla 4.3, si una empresa trata sus propios RPs (generadora o tratadora) la generación va en la tabla 4.1 y en la 4.2 lo referente al almacén y el manejo del residuo en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Manejo de residuos peligrosos

Esta tabla la reportan empresas que manejan residuos peligrosos, ya sean tratadoras de RPs de terceros (la gran mayoría) o generadoras que manejan sus propios residuos o tratadoras que generan residuos a partir de sus procesos que son manejados (tratados, reciclados, etc.) por ella misma.

La forma de llenarla es muy similar a la de la tabla 4.1 pero identificando a la empresa que los generó, en la mayoría de los casos de los RPs reportados aquí, la empresa tratadora los recibe al prestar (a terceros) los servicios de recolección, transporte, acopio y/o manejo (coproceso, tratamiento, reciclado, reutilización, incineración, disposición final).

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.3 de la COA (de ser necesario) como la siguiente:

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. Del transportista 3	Nombre de la instalación receptora	Modalidad de manejo	Clave del metodo de	ID del residuo	Masa total del RP	U	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt8	Disp final		RP7/55	10	ton				X	X					
TREPESA de México pt1	QUIMITEC SA de SL	Transportes AB	no aplica	no aplica	Red química	TQ5	LR1	9.71E+06	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Pinturas INT	No aplica	no aplica	no aplica	Recuperación	TF7	S1, S2	22,567	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle	No aplica	no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle		no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		no aplica	no aplica	Incineración	TTT1	RP4/20	394	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt6	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,267	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,876	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,453	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,799	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	2,349	kg								X		

Figura 54. Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros

En la hoja de cálculo utilizada (figura anterior), que es parte de una base de datos (al menos para este ejemplo), está toda la información necesaria para cargar la tabla 4.3 correspondiente en el programa de reporte de la COA y algunos campos extra que también son de utilidad.

El transportista 2 es aquel que lleva los RPs a la empresa tratadora, el transportista 3 es aquel que, de existir, los lleva de la empresa tratadora a otra similar (por ejemplo por falla de la primera), la instalación receptora es aquella que recibe los RPs de la primera (la instalación receptora que a su vez los transfiere).

Otro detalle de la presente hoja de cálculo es que como también tiene información útil para reportar las tablas 4.1, 4.2, 5.4.2 y 5.5 por eso, algunas filas corresponden al mismo residuo, pero a diferente sustancia RETC contenida en él.

Consideraciones especiales para el llenado de la tabla 4.3

Puesto que ésta tiene algunos detalles que son importantes para una adecuada comunicación entre el tratador y la autoridad, en este caso la SEMARNAT, se detallan aquí algunos aspectos importantes de la captura de la información, para lo cual se utilizará la siguiente figura con una imagen de la tabla 4.3 del programa de reporte de la COA.

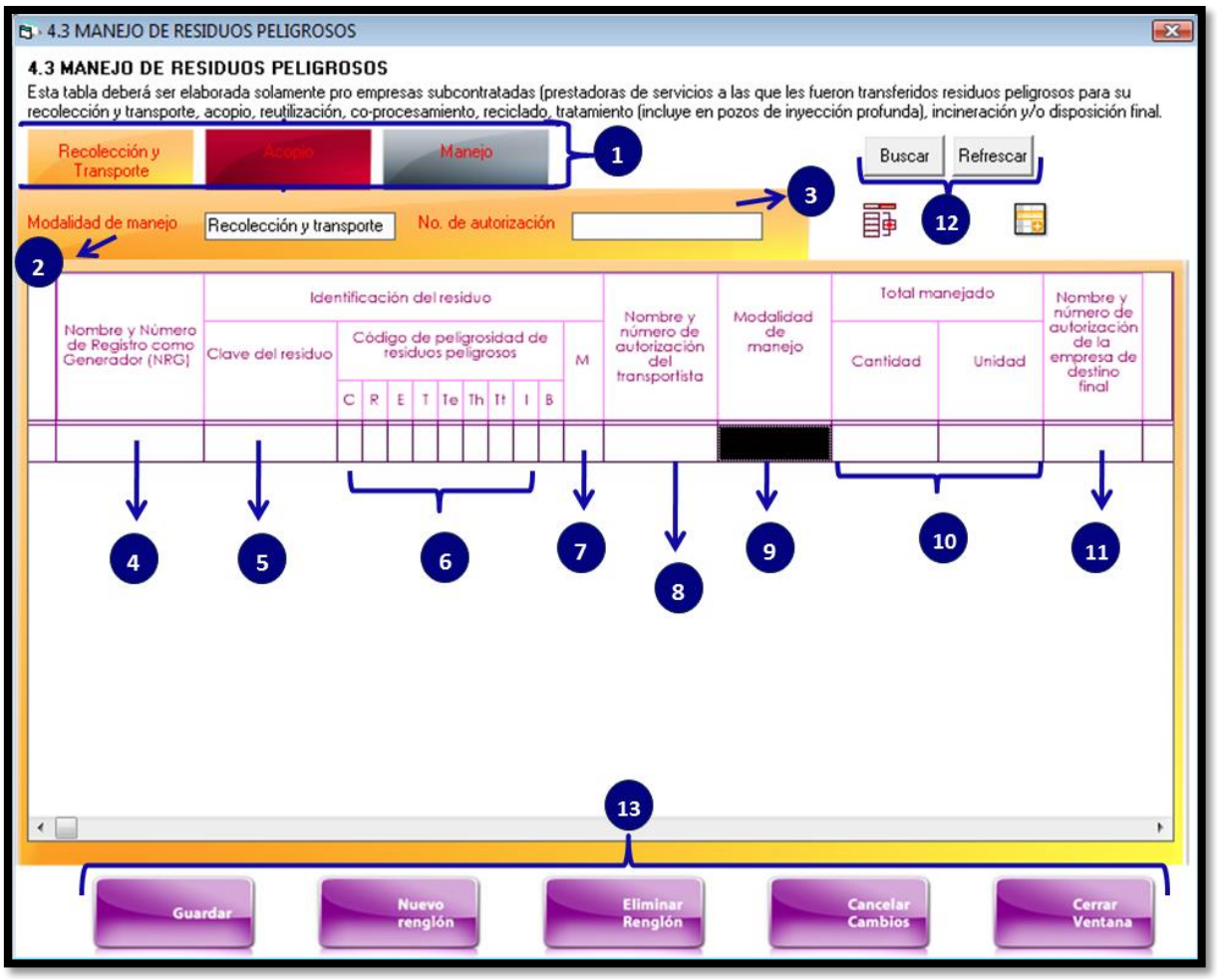


Figura 55. Imagen de la tabla 4.3 de la COA auxiliar en la explicación de la forma correcta de llenarla según el caso de cada empresa (tratadores de RPs de terceros, empresas que tratan sus propios RPs y tratadoras que transfieran RPs a otra)

1. Para el caso de los RPs de terceros que son manejados por la empresa prestadora de estos servicios, el “no de autorización”, campo 3 en la figura, es el único que se debe llenar, no el 11, puesto que se repite la información en uno y otro en este caso, el nombre de la empresa que trata los RPs está incluido en los datos de registro.

2. Para el caso de los RPs tratados por la misma empresa que los genera, se reporta poniendo los datos de la empresa tratadora como generadora también, de igual forma, solo se llena el campo 3 y no el 11 por la misma razón.

3. Para el caso de las empresas tratadoras que por alguna razón transfieran RPs a otra, deben de llenar el campo 4 con los datos del generador original, el campo 8 con la información del transportista que les llevo a ellas los RPs, el campo 3 con su número de autorización y el 11 con el correspondiente a la empresa que recibe los RPs y en “observaciones” anotar la aclaración correspondiente y agregar la información del transportista que llevó los RPs

desde la primera planta tratadora hasta la segunda (que sería el transportista 3 en el ejemplo de bitácora dada previamente).

4. Para las empresas que se dedican únicamente al transporte y recolección de RPs.

   Solo reportan en esta tabla, la 4.3, ninguna de las demás (a no ser que hagan otras actividades que lo ameriten), no llenan el campo 8, solo el 3.

5. Para las empresas que se dedican exclusivamente al acopio, deben llenar todo menos la modalidad (campo 9) de la presente tabla, la información del transportista que lleva los RPs del centro de acopio al tratador (prestador de servicios) se captura en la COA del tratador.

6. Para los casos de empresas que transporten, acopien y traten se llenan las 3 secciones de la tabla 4.3 con la información correspondiente, puede haber casos en donde una misma empresa haga todo y en éstos, habrá información repetida en las tres secciones, habrá otros en donde la empresa recolecte, acopie y trate RPs diferentes en cuyo caso la información capturada en cada sección será diferente.

Nota: El campo 4 también puede ser llenado con el NRA de la empresa generadora de residuos.

Para más detalle sobre la captura se puede ver el documento complementario a esta guía que detalla el uso del programa de captura de la COA. También se puede consultar la guía del sector de tratamiento de residuos peligrosos, hecha especialmente para este tipo de empresas.

Tabla 4.4. Informe de atención a recomendaciones realizadas a planes de manejo de residuos peligrosos

Esta tabla requiere de información de las acciones que se han llevado a cabo para dar cumplimiento a las recomendaciones establecidas por la autoridad durante el registro de los planes de manejo de RPs, además se requiere tener a la mano programas de seguimiento o actividades realizadas, que se podrá obtener de los documentos existentes o preguntando al personal competente en esta área, para capturar la información solicitada.

Tabla 4.5. Tratamiento de suelos contaminados

El reporte de esta tabla, es igual que en la tabla 4.3, para este caso específico se captura en el caso de tratar suelos contaminados.

EMISIÓN Y TRANSFERENCIA DE CONTAMINANTES

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se registra la información de emisiones y transferencia de contaminantes (104 sustancias sujetas a reporte al RETC), así como las actividades de prevención y control de las mismas, puras o incluidas en materiales. La información se expresará de manera desagregada por sustancia en caso de encontrarse en los insumos, como componente de una fórmula, en la composición química de los residuos peligrosos, en la descarga en agua residual, o como componente de los gases emitidos a la atmósfera.

Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que existen en el establecimiento como: insumos (directos e indirectos) y/o productos.
- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que se emiten a la atmósfera, se descargan en las aguas residuales o forman parte de los residuos peligrosos de la empresa.
- Medir o estimar la cantidad de sustancias RETC que se consumen o producen (almacenan, emiten o descargan) anualmente.
- Comparar la cantidad anual producida de sustancias RETC contra los umbrales de uso/producción o emisión.

Los documentos que se deben consultar para obtener la información son los mostrados en el siguiente recuadro:

Recuadro G. Información requerida para reportar la Sección V de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 5.1. Producción y/o comercialización de Sustancias RETC en el establecimiento	
Información que se solicita: actividad sustantiva, uso de las sustancias, nombre del material que contiene las sustancias, manejo de las sustancias, sustancias contenidas y su número CAS, porcentaje en peso de la sustancia y cantidad anual (todo de las sustancias RETC)	
Documentos de soporte y referencias: Listado de sustancias sujetas a reporte de competencia federal para el RETC, lista de insumos y productos (reportada previamente en las Tablas 1.2 y 1.3 de la Sección I de la COA), hojas de datos de seguridad de materiales (MSDS por sus siglas en inglés) de insumos directos, indirectos y productos; certificados de calidad; especificaciones del producto	
• Omisión en la tabla 5.1 de sustancias RETC y reportadas en la tabla 1.2 • La cantidad de material reportado como insumo en la tabla 1.2 es la misma que se reporta como uso de Sustancia RETC, siendo que el % de la Sustancia RETC	**Algoritmo 5.1.** Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo **Ejemplo 5.1-1.** Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el insumo

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
contenida es menor al 100% • Se reportan los gases de combustión como “sustancias producidas”, los cuales se deben de reportar en la tabla 5.2 • Confusión en los nombres de las Sustancias RETC contenidas en materiales o materias primas (ejemplo: ácido clorhídrico que contiene arsénico) • Confusión en los nombres de Sustancias RETC sujetas a reporte: ejemplo dioxinas por dioxano, ácido sulfúrico por ácido sulfhídrico Las cantidades de uso o producción de las sustancias RETC, son mayores a las cantidad de uso de materias primas y de producción (reportadas previamente en las Tablas 1.2 y 1.3)	
Tabla 5.2. Emisiones y transferencia de Sustancias RETC	
Información que se solicita: identificación de la sustancias que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, área de generación, emisión o transferencia anual, información sobre la empresa prestadora de servicio, método de estimación, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: documentos con información de características de los equipos, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan sustancias RETC, hojas técnicas o de diseño del equipo de control, estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera como; análisis de aguas residuales y análisis CRIT de residuos peligrosos. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010a), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010), factores de emisión del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC) para el Programa de Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), las herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo sobre Gases de Efecto Invernadero (*GHG Protocol*) del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD), (GHGI, 2010), los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF”.	
• Errores en las cantidades de emisión al aire de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 2.3 “emisiones anuales” y las reportadas en emisiones y transferencias al agua de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 3.2.3 • Confusión en el reporte de emisiones al agua (cuerpo de agua nacional) y transferencias (alcantarillado) • Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia • Errores en la conversión de unidades de masa y volumen, aplicación de factores de emisión y conversión de unidades de concentración a emisión	**Metodología general 5.2.** para determinar la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Ejemplo 5.2-1.** Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Algoritmo 5.2-2.** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP **Ejemplo 5.2-2.** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
• La cantidad total de emisiones y/o transferencias de una sustancia RETC es mayor que la cantidad reportada como insumo o uso (a menos de que se trate de una emisión que se genera por reacciones químicas durante el proceso productivo) • Error cuando se reportan transferencias de sustancias RETC en productos • Cantidad total de transferencia de un residuo peligroso o de una descarga de agua igual a la cantidad de emisión o transferencia de la sustancia RETC Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia	
Tabla 5.3. Emisiones y transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados	
Información que se solicita: identificación y cantidad de la sustancia que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, método de estimación, número de evento ocurrido en el establecimiento, causa del evento, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: registros de accidentes, contingencias y fugas, bitácoras de operación y mantenimiento de equipos generadores de emisiones a la atmósfera, Información sobre las condiciones de operación, balances de materia y de energía, herramientas de simulación para determinar la cantidad de emisiones y transferencias de contaminantes (USEPA 2010a)	
• Omisión del reporte de las emisiones y transferencias de contaminantes derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados. • Omisión del reporte de las sustancias RETC que son transferidas a través de los residuos peligrosos, generados por fugas o derrames, así como el nombre de las empresas de manejo.	**Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal** (paros, arranques y/o accidentes u otros). Ver metodología 5.2 **Ejemplo 5.3-1.** Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros) **Ejemplo 5.3-2.** Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión **Ejemplo 5.3-3 (2.3-4d).** Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados. Emisiones de un derrame
Tabla 5.4.1. Actividades de prevención de la contaminación en Sustancias RETC	
Información que se solicita: Nombre del insumo, Residuo Peligrosos o material que contiene la sustancia, Sustancias RETC contenidas, Estado físico, Actividades de prevención realizadas en la fuente, Área de aplicación de la actividad de prevención	
Documentos de soporte y referencias: Programa de actividades de prevención y manejo de la contaminación de sustancias químicas, en materiales, residuos peligrosos, descargas de agua residual, corrientes de proceso, que contienen sustancias RETC	
Omisión del reporte de las actividades realizadas	**Ejemplo 5.4.1-1.** Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que elabora autopartes de fricción que trata sus propios RPs
Tabla 5.4.2. Reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final	
Información que se solicita: método, nombre del Residuo Peligroso o material, sustancias RETC contenidas, cantidad, clave del método, eficiencia estimada	
Documentos de soporte y referencias: Lista de sustancias RETC que se usan, producen, y/o emiten al aire, agua o suelo y/o que se están presentes en las corrientes de proceso, y/o que se	

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
manejan dentro de la empresa para su reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y/o control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final. La plena identificación del tipo de control y/o proceso de manejo de las sustancias RETC con el porcentaje de eficiencia de los mismos. Hojas técnicas o de diseño del equipo de control, documentos con información de características de los equipos (manuales, etc).	
• Omisión de información • Omisión de los porcentajes de eficiencia de los equipos y procesos de manejo de los materiales, residuos o descargas que contienen sustancias RETC	
Tabla 5.5. Tratamiento o disposición de Sustancias RETC por prestadores de servicio	
Información que se solicita: sustancias contenidas en los residuos peligrosos y aguas residuales, número de autorización de la empresa prestadora de servicios para manejo de residuos peligrosos, identificación del generador, identificación de sustancias listadas, cantidad anual recibida.	
Documentos de soporte y referencias: registros y bitácoras de recepción de residuos peligrosos para su manejo, manifiestos de residuos peligrosos, autorizaciones vigentes otorgadas por la SEMARNAT, lista de residuos peligrosos e identificación de sustancias RETC de la SEMARNAT, estimación a través de diferentes metodologías de las cantidades de sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos o en las descargas de aguas residuales a manejar	
• Omisión de información requerida • Omisión de la cantidad de sustancia RETC recibida para su manejo • Omisión de información de identificación del generador del residuo peligroso	**Ejemplo 5.5-1.** Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)
Tabla 5.6. Razones de los cambios en emisiones y/o transferencias	
Información que se solicita: sustancias o contaminantes, justificación del cambio, programa o manejo de sustancias químicas	
Documentos de soporte y referencias: Cédula de Operación Anual del año inmediato anterior al año que se va a reportar, o de otros años atrás, tabla o análisis comparativo de las cantidades de emisiones y transferencias de contaminantes por tipo de sustancia, Toda la información que justifique las diferencias de las cantidades de emisiones y transferencias cuando éstas sean diferentes al año inmediato anterior al que se va a reportar, programa de anejo de sustancias Químicas (cuando sea necesario)	
• Omisión de información • No existe justificación de las diferencias en las cantidades de emisión y transferencia con respecto a la información de la COA del año anterior. • Omisión de sustancias RETC, que se habían venido reportando en años anteriores	



Se reportará como una emisión al suelo, un derrame de una sustancia RETC. Si el establecimiento extrae el suelo contaminado para enviarlo a una empresa prestadora de servicios; entonces, deja de ser una emisión y se convierte en una transferencia, ya que es la acción última que lleva a cabo el establecimiento.



Todos los cálculos, formatos, bitácoras y demás elementos realizados por el establecimiento para reportar la COA pueden integrarse a la memoria de cálculo, misma que puede ser solicitada por la SEMARNAT para aclaraciones

(Con base en el Artículo 21 del Reglamento de la LGEEPA en materia de RETC).

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

Tabla 5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento

En esta tabla se debe de capturar la información concerniente a las sustancias RETC que entran o se producen en el establecimiento, para el caso de los insumos utilizados, se puede estimar a partir de la información del fabricante sobre la composición de su producto. Para el caso de productos generados por el establecimiento, se puede calcular la cantidad de éstas a partir de análisis de laboratorio o por el conocimiento del proceso que las genera entre otros.

Algoritmo 5.1. Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo

1. Partiendo de la información de la tabla 1.2 se identifican cuales insumos son o contienen sustancias RETC.
2. Una vez detectados dichos insumos, se busca la información de cada uno de ellos en documentos adecuados (nombre químico, %W de la sustancia RETC y su #CAS, la modalidad (si es materia prima, materia prima pura, etc.) y en qué actividad sustantiva se usa (proceso, uso directo, indirecto, otros usos etc.).
3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).
4. Se multiplica la masa del insumo por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.
5. Se compara con el umbral de fabricación o proceso o uso y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor entonces se reporta en tabla 5.2.
6. Si la sustancia RETC contenida en un insumo también forma parte de una emisión o transferencia (al aire, agua o en RP) y es igual o rebasa el umbral de emisión (en total o por separado), entonces la sustancia RETC contenida en el insumo se reporta en la tabla 5.1 sin importar si rebasa el umbral o no.
7. Si no se rebasa el umbral de uso y no se rebasa el umbral de emisión (en ningún caso), la empresa tiene la opción de reportar el consumo o producción de una sustancia RETC (contenida en productos y/o insumos) en el apartado de “observaciones”.

Nota: Para el caso de productos que contengan sustancias RETC, se hace

básicamente lo mismo pero con las fuentes de información correspondientes, que son el laboratorio o personal de ingeniería entre otros, ya que es la misma empresa la que de alguna tiene el conocimiento del producto o subproducto que elabora o produce.

Ejemplo 5.1-1. Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el insumo

En industrias que fabrican autopartes, particularmente aquellas que usan asbesto, se llegan a utilizar varias sustancias de la lista RETC, entre ellas el asbesto (crisotilo) como fibra de refuerzo, fenol y formaldehido, contenidos en resinas usadas para formar la pasta y otros aditivos que contienen anilina y acrilonitrilo.

En la siguiente figura, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo en donde se registra la información correspondiente a la tabla 5.1 de la COA para una empresa del sector, que en su proceso, utilizó en el año de reporte, diversas materias primas con sustancias RETC.

Nombre comercial del insumo	Nombre Químico	Fecha de consumo	Clave o #CAS	F. Alamcenamiento	Cantidad (insumo)	Unidad	Sustancia RETC	M. de uso	%W S. RETC	Cantidad (S. RETC)
Resina F25	Fenol	11-Ene-10	108-95-2	BP	30.23	ton	Si	Dir	42	12.70
Resina F25	Fenol	23-Jul-10	108-95-2	BP	31.00	ton	Si	Dir	42	13.02
Resina F25	Formaldehido	14-Ene-10	50-00-0	BP	30.23	ton	Si	Dir	20	6.05
Resina F25	Formaldehido	20-Jul-10	50-00-0	BP	31.00	ton	Si	Dir	20	6.20
Aditivo XE	Anilina	08-Ene-10	62-53-3	BP	2.10	ton	Si	Dir	0.95	0.02
Aditivo XE	Anilina	03-Jul-10	62-53-3	BP	2.05	ton	Si	Dir	0.95	0.02
Aditivo CM23	Acrilonitrilo	05-Ene-10	107-13-1	CM	0.55	ton	Si	Dir	33	0.1815
Aditivo CM23	Acrilonitrilo	07-Jul-10	107-13-1	CM	0.53	ton	Si	Dir	33	0.1749
Hilo de asbesto	crisotilo (asbesto)	01-Ene-10	1332-21-4	GT	123.11	ton	Si	Dir	85	104.64
Hilo de asbesto	crisotilo (asbesto)	14-Jul-10	1332-21-4	GT	125.23	ton	Si	Dir	85	106.45
Resina F25	**Fenol**	**Balance**	**108-95-2**	**BP**	**61.23**	**ton**	**Si**	**Dir**	**42**	**25.72**
Resina F25	**Formaldehido**	**Balance**	**50-00-0**	**BP**	**61.23**	**ton**	**Si**	**Dir**	**20**	**12.25**
Aditivo XE	**Anilina**	**Balance**	**62-53-3**	**BP**	**4.15**	**ton**	**Si**	**Dir**	**0.95**	**0.04**
Aditivo CM23	**Acrilonitrilo**	**Balance**	**107-13-1**	**CM**	**1.08**	**ton**	**Si**	**Dir**	**33**	**0.36**
Hilo de asbesto	**crisotilo (asbesto)**	**Balance**	**1332-21-4**	**GT**	**248.34**	**ton**	**Si**	**Dir**	**85**	**211.09**

Figura 56. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora de insumos y para el cálculo del contenido de sustancias RETC contenidas en ellos

Puesto que la hoja de cálculo también se utiliza para llenar la tabla 1.2, existen varias columnas se ocultaron para mejorar la vista de la información, sin embargo algunas permanecen visibles ya que sirven de memoria de cálculo, por ejemplo, las 25.72ton de fenol totales se obtiene de multiplicar la cantidad total de resina F25 (61.23ton que van en la tabla 1.2) por la concentración en peso de fenol (42% en peso), la operación completa es:

$$\left(61.23\,\frac{\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(\frac{42}{100}\right) = 25.72\,\frac{\text{ton}}{\text{año}}$$

Se hace lo mismo con las otras materias primas y las demás sustancias RETC.

Nota: Si se diera el caso de que las emisiones de alguna de estas sustancias rebasen el umbral de emisión (y por tanto, estarían reportadas en la tabla 5.2) y no el de uso, se tendrían que reportar, a pesar de no rebasar el de uso en la tabla 5.1.

En el caso de no alcanzar el umbral de uso para sustancias como anilina, acrilonitrilo, etc. el reporte es opcional para la empresa, en la del presente ejemplo se decidió reportarlos para colaborar con la construcción del inventario nacional de estas sustancias.

Tabla 5.2. Emisiones y transferencias de sustancias RETC

En esta tabla se reporta con la información de emisiones y transferencias de sustancias RETC, para determinar qué se debe de reportar aquí, se deben de tener realizados los cálculos de los apartados 1.2, 2.2, 2.3, 3.2.3 y 4.1 poniendo atención a las sustancias RETC presentes en cada una.

Metodología general 5.2. Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

1. Se identifican qué contaminantes están presentes en emisiones a la atmósfera, emisiones de descargas al agua, transferencias al alcantarillado, transferencias de residuos peligrosos y emisiones al suelo, cuáles se producen en el proceso productivo, incluyendo servicios auxiliares (operación normal), así como de aquellos emitidos y/o transferidos durante la operación anormal (paros, arranques, accidentes etc. tabla 5.3); la información y conocimiento del proceso es útil, como la del diagrama de operación y funcionamiento ingresado a la COA.

2. Para los contaminantes normados (atmosféricos) previamente se reporta la tabla 2.2 ya que la normatividad aplicable pide parámetros determinados que deben estar incluidos en la lista de emisiones del punto 1, posteriormente se estiman las emisiones atmosféricas (generadas en operación normal) correspondientes a la tabla 2.3. Para el caso de los residuos líquidos (transferencias y descargas), es importante se observe el volumen reportado en la tabla 3.2.1 (volumen de tratamiento anual dentro del establecimiento) y la 3.2.3 (volumen de descarga final), los cuales en la mayoría de los casos suelen ser iguales, a menos que cuente con sistemas de recirculación de agua o reutilice o lleve a cabo el reciclaje de la misma).

3. Se hace la estimación de los contaminantes presentes en las emisiones a la atmósfera, contaminantes presentes en el agua residual que se emiten o se transfieren, suelo (cuando haya emisiones) y residuos peligrosos, así como las correspondientes emisiones y/o transferencias causadas por operación anormal (paros, arranques, accidentes etc.) con la metodología que mejor aplique para cada caso, en general ésta puede ser o incluir:

    - Medición directa para parámetros normados (ajustar unidades),

- factores de emisión,
- Datos históricos,
- Balances de materia,
- Modelos matemáticos,
- Cálculos de ingeniería.

Notas importantes:

A. Algunos parámetros son en sí, familias de contaminantes que se miden o estiman “juntos”, en la especiación de éstos, puede haber sustancias RETC, (p.e., en los hidrocarburos totales no quemados puede estar presente el metano), para este caso, se hace la especiación necesaria.
B. Se deben de reportar todas las emisiones, normadas o no.
C. Para el caso de los contaminantes en el agua, por lo general se hacen las estimaciones usando promedios de medición directos aunque en casos especiales se pueden utilizar las otras metodologías siempre y cuando se justifique adecuadamente.
D. Para el cálculo de la cantidad de sustancias RETC en residuos peligrosos, por lo general se utilizan % en peso respecto a la masa total del residuo, lo cual facilita la estimación, de ser el caso, también se pueden utilizar las otras metodologías, siempre y cuando se justifique adecuadamente.

4. Se identifican cuales de estos contaminantes o parámetros están en la lista de sustancias RETC.

5. Para los cuales (contaminantes RETC normados y/o no normados), se compara la emisión y/o transferencia en aire, agua, suelo y residuos peligrosos de operación normal y anormal (tabla 5.3) con el umbral de emisión, si alguna de éstas lo iguala o rebasa, entonces este algoritmo continúa en el paso 8, si no en el paso 6.

6. Se hace la suma de todas las emisiones y/o transferencias de cada sustancia RETC (aire, agua, suelo, RPs en operación normal y accidentes), si el resultado es menor al umbral de emisión continua el algoritmo continua en el punto 7 y si es igual o mayor continua el paso 8.

7. Ya que no se rebasa el umbral de emisión (o transferencia) en ningún caso, las emisiones a la atmósfera se reportan en la tabla 2.3, las emisiones y transferencias y/o emisiones líquidas en la 3.2.3 como “otros”, las de RP de operación en la 4.1 y las emisiones y/o transferencias en la tabla 5.3 (accidentes) pueden o no reportarse a consideración de la empresa (en éstos caos el establecimiento deberá conservar sus memorias de cálculo para cualquier aclaración).

   En el caso de tener la especiación de parámetros que engloban a varios contaminantes (principalmente sustancias RETC) y reportarlos como “otros”,

se debe de sustraer la masa de éstos a la del parámetro que los engloba (Fin del algoritmo).

8. Si la cantidad de una sustancia RETC emitida o transferida a la atmósfera, agua, al suelo o en residuos peligrosos en operación normal y/o anormal, por separado o la suma total (explicada en el punto 6), es igual o mayor al umbral de emisión, entonces se debe de reportar la sustancia RETC (generada en operación normal) en la tabla 5.2 y no en la 2.3 ni en 3.2.3. De existir un parámetro que se reporte en la tabla 2.3 o 3.2.3 que englobe a varios contaminantes, la masa de las sustancias RETC se le debe de sustraer.

De no cuidar el no repetir la información capturada en la tabla 5.2 en la 2.3 y 3.2.3 la SEMARNAT sumará ambas.

Si una sustancia RETC dentro del caso de este punto, únicamente está presente en un residuo peligroso de operación normal (no en emisiones o transferencias al aire y/o al agua) o si lo está en un RP y en alguna descarga y/o transferencia, la fracción correspondiente a ésta en el RP se reporta en la tabla 5.2 y NO se sustrae de la masa total de éste, reportada en la 4.1 (ya que en ésta última se reporta la generación total anual de residuo peligroso).

Cuando una sustancia RETC esté en los supuestos de este punto y también sea un insumo, entonces se tendrá que reportar la cantidad de dicha sustancia RETC que se consumió en la tabla 5.1 aunque no se haya alcanzado el umbral de uso. No hay que olvidar que la masa **completa** del insumo se reporta invariablemente en la tabla 1.2.

Para las sustancias RETC que estén en los supuestos de este punto, emitidas o transferidas por accidentes, paros etc., se reporta la tabla 5.3 con la correspondiente información.

Ejemplo 5.2-1. Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

Para ejemplificar de una manera clara en donde se reporta cada contaminante (y porque ahí y no en otro lugar), se parte de la base que los cálculos de emisiones ya han sido realizados. En la figura siguiente, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con todos los cálculos de emisiones por equipo o punto de generación/emisión para una instalación hipotética que trabaja con formaldehido (solvente) que incluye en sus instalaciones calentadores de agua y calderas de generación de vapor (ver nota 2 más adelante).

Parámetro	Incluido en.	Punto de generación	Bloque	Combustible o residuo	Cantidad	Unidad	PCB GJ/unidad	FE	Unidades	Emisión anual (ton/año)
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	2.341E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	9.463E-01
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.400E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.799E+00
NO2	NOx	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
NO2	NOx	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
NO2	NOx	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.323E-02
NO2	NOx	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.569E-02
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.034E+02
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.111E+02
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.169E-01
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.477E-01
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.434E-07
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.614E-07
Ni y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		5.50E-09	ton/m3	4.341E-04
Ni y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		5.50E-06	ton/ton de lodo	5.775E-04
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.434E-06
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.614E-06
Hg y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-08	ton/m3	7.893E-04
Hg y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-05	ton/ton de lodo	1.050E-03
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.434E-08
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.614E-08
As y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-09	ton/m3	7.893E-05
As y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-07	ton/ton de lodo	1.050E-05
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	5.254E+02
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	2.123E+02
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.156E+03
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.611E+03
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	4.682E-02
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	1.893E-02
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.154E-01
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.461E-01
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.661E-02
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.784E-02
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	3.065E-04
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	1.239E-04
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	9.634E-03
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	1.035E-02
formaldehido	COVs	Desde tanques	2.1		105	ton		8.10E-04	ton/ton	8.507E-02

Figura 57. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa. Información por contaminante (parámetro) y por punto de emisión

Nota 1: El bloque indicado a lo largo del ejemplo corresponde al diagrama de operación y funcionamiento que no se muestra aquí por economía de espacio, solo se muestra para resaltar la relación de esta información con la capturada en el diagrama de operación y funcionamiento de la COA.

Nota 2: La importancia de este ejemplo es ubicar en donde se reporta cada fragmento de información, no como se hacen las estimaciones (para ello hay otros ejemplos), por lo que el escenario del ejemplo se hizo para mostrar todas las consideraciones que la SEMARNAT toma en cuenta para el reporte de la COA. Los

factores de emisión del Ni, Hg y As fueron fijados arbitrariamente solo para fines de este ejemplo (supóngase que la empresa del ejemplo los determinó para su caso particular, no deben ser usados para estimaciones verdaderas), los factores para las PST fueron determinadas a partir de casos reales de emisión encontrados en la literatura (parámetro de medición directa), el resto provienen del IPCC (IPCC, 2003) y del AP42 capítulo 1 sección 3 y 4.

Nota 3: Frecuentemente para buscar factores de emisión de un contaminante, es útil conocer en qué punto del proceso o equipo se generó éste.

Nota 4: No hubo accidentes en este año (para fines de este ejemplo).

Con la información ya lista, se identifican aquellos que están en la lista de sustancias RETC y el correspondiente umbral de emisión, que para este ejemplo en particular son él Ni, As, Hg (y compuestos de los 3), metano, NO_2, CO_2 y formaldehido.

Ahora se hacen las comparaciones con el umbral, para ello se hacen las sumas correspondientes de cada contaminante emitido o transferido, este cálculo se aprecia en la siguiente figura.

Parámetro	Emisión total anual (kg/año)	Umbral (kg/año)	Tabla de reporte
CO2	13,504,295.57	100,000	5.2
NOx	14,486.23		2.3
NO2	82.07	100,000	2.3
SO2	214,540.00		2.3
PST	864.57		2.3
Ni y sus compuestos	1.01	1	5.2
Hg y sus compuestos	1.84	1	5.2
As y sus compuestos	0.09	1	2.3
COVNM	927.19		2.3
Metano	47.61	100,000	2.3
Formaldehido	105.49	100	5.2

Figura 58. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa

Obsérvese que los contaminantes Ni, Hg y As (con sus compuestos) están presentes en emisiones a la atmósfera, al agua y en transferencias de RPs.

Para el caso del níquel (y compuestos de éste), ninguna emisión ni transferencia por sí sola rebasa el umbral (aire, agua y RPs), pero la suma sí.

Para el caso del mercurio (Hg) y sus compuestos, tan solo la transferencia de este contaminante en los lodos es suficiente para pasar el umbral. Obviamente la suma va a rebasar el umbral, por lo que también se puede ver claramente en una hoja de cálculo que las realice como la anterior.

Para el caso del arsénico (As) y sus compuestos, ninguna emisión, ni transferencia ni la suma rebasa el umbral.

Para el caso del formaldehido, se emite como parte de los COVs y como parte de los COVNM y está en el mismo caso que el Ni, la suma de las diferentes contribuciones es la que pasa del umbral.

El NO_2 es una sustancia RETC que está contenida en los NOx, los metales emitidos a la atmósfera se consideran (para fines de este ejemplo al menos) como parte de los PST.

Tomando en consideración las observaciones anteriores, se determina fácilmente que el reporte del níquel (y sus compuestos) debe ir en la tabla 5.2, en ella debe de haber 3 entradas con este contaminante, una para la parte emitida al aire, otra para aquella parte emitida (para este caso) al agua, otra para la transferida en RPs, las secciones 2.3 y 3.2.3 se dejan libres de este contaminante pero la tabla 4.1 debe de contener el reporte de la masa total del residuo que contiene al níquel (no se hace la resta).

Para el caso del mercurio y sus compuestos, se hace exactamente lo mismo que con el níquel. (El lodo de tratamiento es el mismo para el Ni, Hg y As, solo se captura una vez).

Para el caso del arsénico se reporta la parte emitida al aire en la tabla 2.3 (en otros), la parte emitida al agua en la 3.2.3 (en otros) y la parte de As presente en el RP (lodo) no se reporta pero se aclara en la parte de observaciones (se aclara que no se reporta por no alcanzar el umbral pero que se cuentan con las memorias de cálculo por si hay algún requerimiento).

El CO_2 se debe reportar en la tabla 5.2, mientras que el NO_2 en la 2.3 (como otros) ya que no rebasa el umbral, puesto que la masa de NOx incluye al NO_2, a la masa de NOx se debe de restar la de NO_2. El metano se reporta en la tabla 2.3 (como otros) por no rebasar el umbral de reporte y los COVNM se deben reportar como hidrocarburos totales sin restar la masa de metano puesto que no lo incluyen (son Compuestos Orgánicos Volátiles No Metánicos), si este no fuera el caso, se tendría que hacer la resta.

El formaldehido se debe reportar en la tabla 5.2 con dos entradas, una debe de ser en los gases de combustión y la otra dentro de los COVs, si hubiera una emisión de COVs como tal, la masa del formaldehido presente en ellos se le resta y el resultado (la diferencia) debe de ir en la tabla 2.3.

No hay que olvidar que se reportan todos los contaminantes, los RETC y los no RETC también.

Algoritmo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

1. Se identifican cuales RPs son o contienen sustancias RETC.
2. Se busca la información de cada RP en documentos adecuados, por ejemplo en análisis de laboratorio (para conocer su composición).
3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).
4. Se multiplica la masa total del RP por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.
5. Se compara con el umbral de emisión y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor, entonces se reporta en tabla 5.2 (no sustraer la masa de la sustancia RETC de la total del residuo, en la tabla 4.1 se debe reportar el total del residuo peligroso generado), si no se alcanza el umbral de emisión se puede optar por reportar el resultado del cálculo en la 5.2 o no hacerlo.

Ejemplo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Supóngase que una empresa del sector incluye una planta de tratamiento de aguas residuales (para sus propios efluentes). Para calcular la cantidad de níquel y mercurio presentes en los lodos de tratamiento de aguas se utilizó una hoja de cálculo, en la siguiente figura se muestra la información con la estimación correspondiente según el algoritmo antes descrito.

Generación			Sustancia		
Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Cantidad	Unidad	Nombre de la sustancia RETC	Clave o CAS	Area de gen
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Niquel y sus compuestos	S/C5	SAX
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Mercurio y sus compuestos	S/C4	SAX

Sustancia RETC.						Datos de la empresa que maneja el RP		
Area de gen	% en RP	Cantidad	Unidad	Método de estimación	Tipo de transferencia	Nombre y # autorización	Modalidad de manejo	Domicilio Edo y Pais
SAX	1.50E-02	3.51E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala
SAX	2.30E-02	5.38E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala

Figura 59. Imagen de la hoja de cálculo usada para la recopilación y estimación del por ciento en peso de las sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos. (La figura se dividió para hacerla más visible)

La información del material proviene del inventario de residuos peligrosos (y debe de ser congruente con la tabla 4.1), el % en peso de níquel y mercurio proviene del laboratorio (medición directa) y se multiplica éste por la masa total del lodo, para el caso de la estimación de níquel (y sus compuestos) el cálculo realizado es

$2.34*1.5X10^{-4}/100=3.51X10^{-4}$ ton, ésta la misma operación se hace para el mercurio.

El resto de la información que se muestra, proviene de los documentos adecuados, para este caso, es una transferencia a una compañía que se encarga de recuperar metales de residuos.

Tabla 5.3 Emisiones o transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados

En esta tabla se reportan emisiones y/o transferencias de sustancias RETC derivadas de accidentes, la forma de estimarlas es tan variada como puede ser la situación que las origina, básicamente se pueden utilizar las mismas metodologías que para la operación normal (balance de materiales, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.).

Lo importante a considerar en esta tabla es cuando se debe hacer el reporte en ella y cuando no, lo cual tiene que ver con las secciones 5.2, 2.3, 3.2.3, 4.1.

Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal (paros, arranques y/o accidentes u otros)

Este algoritmo está comprendido en la metodología 5.2 ya que la determinación de cuando se debe reportar emisión y/o transferencia de sustancias RETC en operación anormal, tiene que ver con la emisión y/o transferencia de las sustancias RETC en operación normal. A continuación se plantea un ejemplo simple para mostrar el punto anterior.

Ejemplo 5.3-1. Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros)

Supóngase que en una planta de autopartes, se emitió a la atmósfera, durante el año de reporte, 27.45 kg de formaldehido entre la emisión por combustión y los COVs provenientes de resinas que lo contienen, esta cantidad no supera el umbral (100kg) y tendría que ser reportada en la tabla 2.3, sin embargo, hubo un derrame de resina y se estimó que se emitieron al suelo y a la atmósfera 300kg de este material, siguiendo con el planteamiento del algoritmo anterior, la emisión total (operación normal y anormal) es de 327.45 kg, por lo que los 27.45 kg emitidas durante la operación normal se reportan en la tabla 5.2 (no en la 5.3) y los otros 300kg en la 5.3.

Nótese que la emisión en operación normal no alcanzó el umbral para estar en la tabla 5.2 pero la emisión del accidente sí, sin embargo la emisión normal se reporta en la tabla 5.2.

Si en el accidente se hubieran liberado solo 75kg, de todas maneras se tendría que

reportar los 27.45kg en la tabla 5.2 y los 75kg en la 5.3 ya que la suma rebasa el umbral.

Si en el accidente se hubieran liberado solo 40kg, entonces las emisiones en operación normal (27.45kg) se reportan en la tabla 2.3 (como otros, pues no rebasa el umbral de emisión o transferencia) y los 40kg del accidente en la tabla 5.3 si el establecimiento así lo desea, otra alternativa es no reportar los 40 kg en la tabla 5.3 y en “observaciones” hacer la nota del accidente aclarando que no se puso en la tabla 5.3 por no rebasarse el umbral, (ni con la suma).

Ejemplo 5.3-2. Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión

Supóngase que se tiene un tanque que almacena gas natural y que se quiere determinar con suficiente precisión, la masa y tipo de hidrocarburos presentes en él para así empezar a hacer las estimaciones de las consecuencias de una ruptura catastrófica de éste. Para este caso se muestra un cálculo basándose en el trabajo de los señores Redlich y Kuong, que con una ecuación cúbica, y un método numérico (en este caso e Newton Rapson) obtienen el valor de Z (factor de compresibilidad) que es una corrección a la ecuación de gas ideal al tener condiciones alejadas de la idealidad. En la siguiente figura se muestra la información de partida del problema planteado.

Condiciones de operación	Unidades	Valor	componente
TEMPERATURA (T)	K	298.150	
PRESION (T)	Atm	58.071	
Fraccion mol compuesto (i)	Yi	0.950	metano
Fraccion mol compuesto (j)	Yj	0.050	etano
VOLUMEN DEL CONTENEDOR	m3	1,000,000	

Figura 60. Imagen de la hoja de cálculo en la que se observa la información de partida para la estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión

Para este caso se opera a 60kg/cm^2 y a 25ºC, la composición del gas (para este ejemplo) es del 0.95 de fracción mol de metano y el resto de etano (91.02% en masa de metano) y el contenedor es un tanque de un millón de metros cúbicos (como si se tratase de una esfera de 62.035m de diámetro, solo supuesta para este equipo), como siempre, las unidades deben manejarse adecuadamente en todo tipo de cálculo.

A partir de los datos anteriores, es necesario buscar información termodinámica, como el peso molecular, las presiones y temperaturas críticas de cada compuesto y la constante universal de los gases, a partir de los anteriores, se hace una serie de cálculos que se muestran en la siguiente figura, en ella está el resultado y la descripción de la formula correspondiente a cada uno utilizada, éstas son en si la contribución de los investigadores que desarrollaron esta herramienta.

Constantes Termodinámicas	Detalle y detalles de cálculo	Unidades	Valor
R	Constante de gases	(atm)(L)/(gmol.K)	0.08205
PMi	metano	g por gmol	16.043
Temp critica de comp "i"	metano	K	190.600
Presión critica de comp "i"	metano	atm	45.400
ai	0.42748(R^2)(Tci^2.5)/(Pci)		31.792
bi	0.08664(R)(Tci) /(Pci)		0.030
PMj	etano	g por gmol	30.070
Temp critica de comp "j"	etano	K	305.4
Presión critica de comp "j"	etano	atm	48.2
aj	0.42748(R^2)(Tcj^2.5) /(Pcj)		97.319
bj	0.08664(R)(Tcj) /(Pcj)		0.045
PM mezcla	Y1(Pmi)+Y2(PMj)	g por mol	16.744
aij	(ai^0.5).(aj^0.5)		55.624
am	(Yi^2).ai+(Yj^2).aj+2.Yi.Yj.aij		34.220
bm	Yi(bi)+Yj(bj)		0.031
Am	(am).P/(R^2.T^2.5)		0.192
Bm	bm.P/(R.T)		0.073
Cm	Am-Bm-(Bm)^2		0.114
Corrección de gas ideal por Z	PV=ZNRT	ninguna	ver MN
Ecuación cúbica de RK	f(Z)= Z^3-Z^2+Cm.z- Am.Bm = 0		ver MN
Derivada de la ecc de RK	f(Z)=3.Z^2-2.Z+Cm=0		ver MN
Nueva Z	Zn+1=Zn-f(Z)/f'(Z)		ver MN
Z calculada	Newton Rapson	ninguna	0.8890
Volumen molar	V=ZNRT/P (N=1)	L/gmol	0.37
Densidad de la mezcla	D=(PM mezcla)/(Vol molar)	g/L	44.71
Masa contenida	D*(Volumen del contenedor)	g	**44,709,999.01**

Figura 61. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó

Como se puede ver en la figura anterior, es necesario utilizar un método numérico para encontrar el valor de Z y a partir de éste, calcular el volumen molar, la densidad de la mezcla y finalmente la masa contenida en g, por lo que las iteraciones para Z que parten de los cálculos de esta hoja de cálculo, se muestran a continuación.

Metódo númerico de solución (Newton-Rapson)				
Iteración	Valor de f(Z)	Valor de f'(Z)	Z	Error
			1	
1	0.100410744	1.114381758	0.90989556	-0.09010444
2	0.015506079	0.77832043	0.88997307	-0.02189536
3	0.000678615	0.710591823	0.88901807	-0.00107307
4	1.52214E-06	0.707405015	0.88901592	-2.4203E-06
5	7.7182E-12	0.707397841	0.88901592	-1.2273E-11
6	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
7	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
8	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
9	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
10	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
11	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
12	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
13	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
14	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
15	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
16	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
17	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
18	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
19	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
20	-5.20417E-17	0.707397841	**0.88901592**	1.2488E-16

Figura 62. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó. Se muestra el detalle de la iteración del método numérico usado

La iteración comienza suponiendo una Z de 1, que equivale a decir que la mezcla de gases se comporta como la ecuación de gas ideal propone, con este valor se calcula el valor de f(z) y su derivada, la nueva "Z" se obtiene restándole al valor de la Z el cociente de f(z)/f'(z), mientras que el error se obtiene como $(Z_{n+1}-Z_n)/Z_n$, cuando éste sea menor a la tolerancia, se toma el valor correspondiente de Z. Para fines de cálculo, se hicieron 20 iteraciones y se observa que la última Z tiene un error de $1.2488X10^{-16}$ lo que se considera adecuado.

Haciendo los cálculos según lo antes explicado, la masa contendida de hidrocarburos es de 44.710ton que en caso de una ruptura catastrófica de la contención del recipiente se emitirían al aire.

Con este dato como base se puede estimar la magnitud de una explosión, la zona afectada, si ésta afectaría a otros equipos y/o pudiera causar otras explosiones etc.

Ejemplo 5.3-3 (2.3-4d) Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados. Emisiones de un derrame

Continuando con los ejemplos de la serie 2.3-4. Supóngase ahora que hay un derrame de la mezcla de solventes usados y es necesario calcular la emisión correspondiente a la atmósfera mientras no se levanta el charco formado. Puesto que este ejemplo toma de base el 2.3-4c se parte de la misma mezcla de dicho problema.

Adicionalmente se considera (supone) que el derrame permaneció sin ser detectado una hora, más otra en lo que tardó el personal de la planta en responder y otra más que tardó en recuperar la mezcla. Por lo que el derrame tuvo una duración de 3h. La velocidad del viento (promedio) para el evento fue de 10km/h, la temperatura ambiente fue de 27ºC (300K).

Si se considera que la mezcla tiene una composición como la dada en el ejemplo 2.3-4c y tomamos los cálculos realizados en éste para obtener la fracción mol de cada componente en el líquido, la presión parcial absoluta de cada componente (mediante la ecuación de Antoine) y el cálculo de la presión parcial de cada componente (mediante la ley de Raoult) como punto de partida, entonces solo falta estimar el coeficiente de transferencia de masa para la emisión de cada componente. La siguiente figura muestra tanto la información de los cálculos previos como los propios de este ejemplo.

Comp.	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM	Ki	Emisión
Benceno	0.114995349	12.6020	1.4492	0.1522	78.0000	3.404E-03	24.9940
Cloroformo	0.09184873	26.1551	2.4023	0.2523	119.3581	2.954E-03	55.0197
TC de carbono	0.032397802	15.3118	0.4961	0.0521	153.8108	2.715E-03	13.4541
Ciclohexano	0.083052196	12.9221	1.0732	0.1127	84.0000	3.321E-03	19.4472
heptano	0.677705923	6.0498	4.1000	0.4306	100.0000	3.134E-03	83.4517
Total			9.5207	1.0000	102.5360		196.3667
Velocidad del viento=		10.00 kg/h			R=	8.314 kPam3/(kgmol K)	
Área del derrame=		15.00 m2			T=	300.00 K	
tiempo del derrame=		3 h					

Figura 63. Imagen de una hoja de cálculo en donde se aprecia la informacion de partida del calculo de las emisiones de COVs por manejo de una mezcla de solventes, así como el resultado de éste

La estimación del coeficiente de transferencia de masa se calcula según la siguiente ecuación:

$$K_i = \frac{0.00438(0.62138V_v)^{0.78}(18/PM_i)^{1/3}}{3.2808}$$

Donde la K representa el coeficiente de transferencia de masa (en m/s), la “V” es velocidad, PM el peso molecular. Los subíndices especifican a que corresponde el valor de la variable. “i” indica la especie química, la “v” es viento (V_v es velocidad del viento promedio). Para el caso del benceno, la ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$K_{CH4} = \frac{0.00438\left(0.62138\left(15.00\frac{km}{h}\right)\right)^{0.78}\left(18/\left(\frac{78kg}{kgmol}\right)\right)^{1/3}}{3.2808} = 3.404X10^{-3}\frac{m}{s}$$

Si se quiere mayor rigor en el cálculo, se tienen que utilizar coeficientes de difusión para cada especie química presente, sustituyendo el término "$(18/PMi)^{1/3}$ por el de "$(Di/0.288)^{1/3}$", en el presente ejemplo se utilizó la primera forma, que es una estimación aceptable. Los coeficientes de difusión, dados en cm^2/s se pueden obtener de manuales de ingeniería (química) o de laboratorio aunque en ocasiones no están disponibles para todas las especies químicas manejadas en la industria.

Así como se mostró el cálculo anterior, se hace lo mismo para el resto de los componentes. Luego se calcula la emisión del evento, mediante la ecuación siguiente:

$$\mathrm{E_i} = \frac{\mathrm{PM_i K_i A_{Der} Pv_i Ti_{Der}}}{\mathrm{RT}}$$

Donde la E representa la emisión generada, PM el peso molecular, K el coeficiente de transferencia de masa, Pv la presión de vapor y Ti el tiempo del evento, el subíndice "i" representa a la especie iesima ("1" para benceno, "2" para cloroformo etc.) y el "der" indica "derrame". En caso de que haya varios eventos como este se hace necesario identificar cada uno. Para el caso del benceno. Para el caso del benceno, la ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$\mathrm{E_{CH4}} = \frac{\left(78\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{kgmol}}\right)\left(3.404\mathrm{X}10^{-3}\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right)(15.00\mathrm{m^2})(1.4492\mathrm{kPa})\left(3\mathrm{h}\left(\frac{3600\mathrm{s}}{\mathrm{h}}\right)\right)}{\left(8.314\frac{\mathrm{kPam^3}}{\mathrm{kgmolK}}\right)(300\mathrm{K})} = 24.994\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{evento}}$$

Se hace lo mismo con los otros compuestos. Los resultados están separados por especie y juntos en un total. Puesto que el benceno, el cloroformo y el tetracloruro de carbono hay que evaluar si se sobrepasa el límite de uso y el de emisión (en todos los medios) para decir si se reportan las emisiones en la tabla 5.3 o en la 2.3. Las otras emisiones de los otros compuestos se reportan en la tabla 2.3 en otros pues están por separado. En la sección 5.2 se ven ejemplos que van enfocados principalmente a saber en donde reportar dentro de la COA más que a alguna metodología de cálculo, por lo que pueden ser útiles para esta cuestión administrativa del reporte de la COA.

Las ecuaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa entre la fase líquida y la gaseosa se tomó del Manual Técnico de Estimación de Emisiones (para la manufactura de explosivos en este caso aunque están presentes en otros

manuales también) publicado por el Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010).

Tabla 5.4.1 Actividades de prevención de la contaminación en sustancias RETC

En esta tabla, se debe capturar la información sobre lo que se hace para evitar la contaminación de sustancias RETC, no se requieren cálculos, solo se debe reportar la información de las actividades de prevención realizadas, a continuación se muestra un ejemplo de una hoja de cálculo para hacerlo.

Ejemplo 5.4.1-1. Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que elabora autopartes de fricción que trata sus propios RPs

Para este caso, supóngase que una instalación que hace autopartes y maneja resinas, aditivos entre otros, está haciendo un esfuerzo por disminuir su impacto ambiental mediante la implementación de buenas prácticas de operación (BO), control de inventarios o técnicas de adquisición (CIN) y cambio de prácticas de limpieza (CPL). Las zonas en donde se llevan a cabo estas medidas son las de almacenamiento de insumos (AMP) y el proceso productivo (PP). La siguiente figura muestra un fragmento de una hoja de cálculo con la información que se debe de ingresar a la COA en la tabla 5.4.1.

Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS	Edo Fisico	Actividades de prevención	Área de aplicación
Resina F25	Fenol	108-95-2	LN	BO, CIN, CPL	AMP, PP
Resina F25	formaldehido	50-00-0	LN	BO, CIN, CPL	AMP, PP
Aditivo XE	Anilina	62-53-3	LN	BO, CIN, CPL	AMP, PP
Aditivo CM23	Acrilonitrilo	107-13-1	SS	BO, CIN, CPL	AMP, PP
Hilos de asbesto	Crisotilo (Asbesto)	1332-21-4	S	BO, CIN, CPL	AMP, PP

Figura 64. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para almacenar la información sobre las actividades de prevención de la contaminación

Tabla 5.4.2. Reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final

Continuando con la prevención de la contaminación, esta tabla se captura en caso de que el establecimiento haya realizado el manejo de sustancias RETC (contenidas en RPs) y/o el control de las emisiones de sustancias RETC; para este caso, se parte de la información de las cantidades de sustancia RETC que se reutilizaron, reciclaron, co-procesaron, trataron, incineraron, que se controlaron dentro del establecimiento y/o confinaron para su disposición final.

El manejo de sustancias RETC (contenidas en los RP), es comúnmente reportada por empresas que presentan servicios de manejo de residuos, y en ocasiones por las generadoras que manejan sus propios residuos.

Es conveniente que las empresas que prestan servicios a terceros, soliciten a éstos la información respecto a la cantidad de sustancias RETC contenida en el residuo peligroso que están recibiendo para el manejo correspondiente (reutilización, reciclaje, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final), si es que no la pueden determinar por ellos mismos.

En caso de que el establecimiento cuente con alguna actividad de prevención (tabla 5.4.1), que al aplicarla disminuya las emisiones y/o transferencias por debajo del umbral de emisión (por ejemplo, una empresa que cambie a insumos que contengan una menor cantidad de sustancias RETC), entonces el contaminante RETC se reporta en la tabla 2.3 y en la tabla 5.6 se debe de hacer la aclaración pertinente.

Tabla 5.5 Tratamiento y/o disposición de sustancias RETC por prestadores de servicio

Esta tabla solo debe de ser reportada por empresas prestadoras de servicios de manejo de RP y/o aguas residuales (de terceros), que contengan sustancias RETC, por lo general, las empresas generadoras contratan a estas compañías para hacer lo propio con sus residuos.

El prestador de servicios (empresa tratadora), deberá reportar la cantidad de sustancia RETC recibida a través de los residuos peligrosos o agua residual. Es conveniente que el generador del RP o del agua residual, proporcione información al prestador de servicios respecto a las cantidades de sustancias RETC que le está transfiriendo si es que la empresa tratadora no los puede identificar por sí misma.

Como se puede observar, para reportar esta tabla, sólo se requiere recopilar información para proceder a su captura directa, se llena de manera similar a la 5.1, solo que en ella nada más se piden los contenidos de sustancias RETC, no la masa original del residuo que los contiene (como en la 4.1) ni él % de composición correspondiente a cada sustancia RETC, la información de esta tabla es complementaria a la de la 5.4.2 y deben de ser congruentes.

Dado que la información de las tablas 5.5 y 5.4.2 tienen relación, Los cálculos se pueden elaborar juntos en una hoja de cálculo, (de ser necesario) y capturar en cada tabla lo que se pide, a continuación se muestra un ejemplo que aplica para empresas tratadoras de residuos (propias del sector de RPs, no del de metal y metalurgia) para poder reportar ambas tablas.

Ejemplo 5.5-1. Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 para empresas tratadoras de RPs)

En la siguiente figura, se ve un fragmento de una hoja de cálculo utilizada como bitácora para reunir la información solicitada y hacer los cálculos correspondientes,

ésta se partió para mejorar la visibilidad, los títulos en azul son los campos solicitados por la tabla 5.5, los que están en verde los pide la 5.4.2, los negros los solicitan ambas y los campos en rojo fueron agregados para fines del ejemplo y representan, de alguna manera aquellos que adiciona, por conveniencia, la persona encargada de hacer el reporte de la COA.

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre del RP o material que contiene la sustancia RETC	Masa total del RP	Unidad	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS de la sustancia RETC
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Dioxinas	S/C10
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Furanos	S/C11
TREPESA de México	QUIMITEC SA de SL	Aguas con residuos crómicos	9.71E+06	L	Cr+6	S/C3
TREPESA de México	Pinturas INT	Mezcla de solventes	2.26E+04	kg	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Ni	S/C5
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Hg	S/C4
TREPESA de México	TREPESA de México	Residuos de solventes no separables	2.00E+04	L	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6

Fracción, conc etc S. RETC en RP	Unidad	Cantidad anual de la S. RETC	unidad	Modalidad de manejo	Cantidad anual eliminada	Unidad	Eficiencia %	RETC que queda	Unidad	Manejo residuo de trat
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
0.0585	mg/L	567,890	mg	Red química	556,532	mg	98.000%	11,358	mg	Emisión H2O
0.12	F. peso	2,708	kg	Recuperación	2,573	kg	95.000%	135	kg	Incineración
0.12	mg/L	5,815	mg	Ad. de metales	5,771	mg	99.250%	44	mg	Emisión H2O
0.238	mg/L	11,533	mg	Ad. de metales	11,261	mg	97.647%	271	mg	Emisión H2O
6.77E-03	F. peso	135	kg	Incineración	135	kg	100.000%	0	kg	Control de EA

Figura 65. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para registrar la información a reportar de las actividades de prevención y manejo de la contaminación y del tratamiento y disposición final de sustancias RETC mediante prestadores de servicio

La empresa tratadora en lugar de poner su número de autorización se identifica con su nombre “TREPESA de México” (mejor inventar un nombre que un número), en las dos primeras filas se observa que esta empresa está tratando sus propios residuos generados, que para este caso son gases de combustión provenientes de su incinerador, la sustancias RETC reportadas en este caso son dioxinas y furanos.

Se decidió usar nanogramos para poder tener la misma en todos los cálculos aunque puede variar según se quiera, el programa de reporte de la COA acepta hasta miligramos en las tablas 5.4.2 y 5.5 (aunque en la tabla 2.2 acepta ng/m^3), la fracción en peso del contenido de dioxinas se obtuvo del laboratorio y la eficiencia de remoción del equipo de control de emisiones de ingeniería (para este ejemplo), que es del 99.99%, haciendo el cálculo se tiene: $6.77X10^{23}$ng de gases de combustión generados durante el año, por $1.53X10^{-17}$ en fracción peso, se obtiene una masa de 10,338,966ng para dioxinas, el mismo procedimiento se utiliza para el cálculo de los furanos, de ambos, el sistema de control elimina el 99.99%, haciendo la correspondiente multiplicación se tiene 1,034ng para las dioxinas y 826 para los furanos, mismos que salen como emisión al aire, contenidos en los gases de combustión, los 1,034ng de dioxinas y los 826ng de furanos se deben de reportar en

la sección 5.2 también, no en la 2.3 ya que estos contaminantes se reportan, para efectos del RETC desde cualquier cantidad.

Para los residuos crómicos, tratados por reducción química se hace exactamente el mismo procedimiento, la cantidad de Cr^{+6} se expresa como concentración pero el cálculo se sigue haciendo de la misma manera, posiblemente el usuario quiera agregar celdas para ver la concentración de la corriente de salida (emisión líquida o descarga de agua) para verificar que se cumple con la norma y reportarla en la tabla 3.2.3, esta emisión, también se tiene que reportar en la tabla 3.2.3.

Para la mezcla de solventes se procede de igual forma, obteniendo un producto que es 99.9% 1-1-1 Tricloroetano y que tiene valor comercial, éste incluye los 2573kg recuperados de esta sustancia, mismos que se deben de reportar en la tabla 1.3 y en la 5.1 se debe de reportar 2570kg (2573 por 99.9/100) pues se rebasó el umbral de uso (2,500kg) y la composición del producto es cercana de 99.9%, el residuo que queda después de la separación de la mezcla de solventes (suponga que para este caso ya no tienen valor) se envía a incineración en la misma instalación.

Para las aguas de lavado de la empresa “Automotriz del valle” se tienen básicamente 2 sustancias RETC a remover, el Ni y el Hg por adsorción de metales, el cálculo se hace con el mismo procedimiento que los otros casos, tal vez, igual que para el caso de los residuos de la empresa “QUIMITEC SA de SL” sea adecuado calcular las concentraciones de las corrientes de salida (emisiones líquidas o descargas de agua) para asegurarse que se cumple con la norma y para reportarlas en la sección 3.2.3 al igual que la emisión final de estos contaminantes que es de 44 y 271mg de Ni y Hg respectivamente.

Finalmente el último residuo a tratar es el generado por el tratamiento de la separación de solventes, solo para fines de este ejemplo se envió a incineración, como todo el residuo será “destruido” la eficiencia es del 100% aunque dentro de la lista tendrá que figurar, además de los gases de combustión, manifestados aquí y en la tabla 5.2, las cenizas que quedan, si no reciben tratamiento o confinamiento final en la instalación, deberá especificarse su transferencia a otra instalación en la sección 4.1.

Ahora, solo para afinar el reporte, las dos primeras filas corresponden a la tabla 5.4.2 porque son acciones de minimización o prevención de la contaminación, las otras corresponden a la tabla 5.5 porque son RPs de 3ros, los campos en negro corresponden a ambas tablas (la 5.4.2 y la 5.5), los que están en azul a la 5.5 y las que están en verde a la 5.4.2.

Si para el caso de las entradas a las tablas 5.5 y 5.4.2 que también correspondan a las tablas 2.3 y 3.2.3 se diera uno de los supuestos de la metodología 5.2 entonces se deberá hacer lo que corresponda, es decir, dejarlos en esas tablas sí no se iguala o rebasa el umbral de transferencia o emisión o moverlos a la 5.2 si es el caso, (por cada emisión o transferencia en sí misma o con la suma de éstas a diferentes medios y en RPs, se recomienda ver la metodología antes referida).

Puesto que esta empresa tiene medidas que reducen (o previenen) la contaminación, la información de cómo es que lo hacen se debe de capturar en la tabla 5.4.1 también, especificando el material que contiene la sustancia RETC, el nombre y #Cas o de serie de esta, el estado físico que tiene, las actividades de prevención y las aéreas en donde han sido aplicadas, así para el caso de la primera fila, se tienen gases de combustión que contienen dioxinas cuya clave es S/S10 en estado gaseoso y con un sistema de poscombustión y enfriado rápido de gases para reducir en un 99.99% la emisión de estos compuestos al aire que se pueden clasificar como “otros: equipo de control de emisiones al aire”.

Tabla 5.6. Razones de los cambios en emisiones y/o transferencia de sustancias

En esta tabla, se reporta el porqué de los cambios en las emisiones o transferencias de sustancias RETC de un año de actividades con respecto a otro. Siempre que las cantidades de emisiones o transferencias tengan una diferencia del 10%, deberá de indicar cuál fue la razón del incremento o disminución de las cantidades manifestadas, lo anterior es un complemento a la información capturada en las otras secciones.

ANEXO I

FACTORES DE EMISIÓN DEL SECTOR

Como ya se ha visto, los factores de emisión constituyen una herramienta muy útil para la estimación de emisiones de contaminantes. Esta información es frecuentemente generada por las empresas productivas en colaboración con alguna autoridad (o solas en algunos casos).

En esta parte del documento se resumen los factores de emisión encontrados y aplicables para este sector.

Fabricación y vulcanizado de llantas

Recuadro 19. Factores de emisión para diversas etapas de la elaboración de llantas. Con información de (NPI, 2002)

Contaminante	Mezclado	Extrusión	Ahulado	Vulcanizado
kg de contaminante/kg de hule procesado				
Benceno	$1.47*10^{-7}$	$9.68*10^{-8}$	$7.379*10^{-8}$	$1.52*10^{-6}$
Bifenilo	$1.69*10^{-8}$	$1.00*10^{-8}$	$3.476*10^{-9}$	$1.96*10^{-7}$
Cloroformo	$1.76*10^{-7}$	$8.38*10^{-8}$	$2.222*10^{-8}$	$6.52*10^{-6}$
Compuestos de cromo	$1.97*10^{-8}$	$3.11*10^{-8}$	- (1)	- (1)
Compuestos de níquel	$3.63*10^{-8}$	$5.57*10^{-8}$	- (1)	- (1)
Dibutilftalato	$6.38*10^{-8}$	$7.52*10^{-8}$	$3.351*10^{-8}$	$1.74*10^{-6}$
Fenol	- (1)	- (1)	$1.176*10^{-7}$	
Estireno	$5.89*10^{-7}$	$9.91*10^{-8}$	$2.256*10^{-7}$	$1.74*10^{-5}$
1,1,1,2-Tetracloroetano	- (1)	- (1)	- (1)	- (1)
1,1,2-Tricloroetano	- (1)	- (1)	- (1)	- (1)
COVs totales(2)	$1.06*10^{-4}$	$2.47*10^{-5}$	$9.215*10^{-5}$	$1.46*10^{-3}$

1.- En ausencia de otra información, asumir cero emisiones
2.- Tomado del Método 25 A. Los orgánicos del método 25A son aquellos que pueden ser medidos con un detector de ionización de flama de acuerdo al *Método 25 A* de USEPA

Recuadro 20. Factores de emisión para el vulcanizado de llantas. Tomado del (NPI, 2002), con información original de (USEPA, 1999)

Contaminante	Llantas de equipo original(1)	Llantas de alto desempeño(2)	Llantas de reemplazo(3)
kg de contaminante/kg de hule procesado			
Benceno	$2.51*10^{-7}$	$4.78*10^{-7}$	$3.62*10^{-7}$
Bifenilo	$6.78*10^{-8}$	$5.40*10^{-8}$	$5.96*10^{-8}$
Cloroformo	- (4)	$6.50*10^{-8}$	-
Dibutilftalato	$4.47*10^{-7}$	$2.88*10^{-7}$	$4.52*10^{-7}$
Fenol	$1.04*10^{-7}$	$4.63*10^{-7}$	$3.87*10^{-7}$
Estireno	$1.55*10^{-5}$	$6.82*10^{-7}$	$4.71*10^{-7}$
1,1,1,2-Tetracloroetano	$2.06*10^{-7}$	-(4)	-(4)
COVs totales(5)	$2.67*10^{-4}$	$1.65*10^{-5}$	$6.90*10^{-6}$

1.- El valor promedio para los datos de tres diferentes llantas de equipo original
2.- El valor promedio para los datos de tres diferentes llantas de alto desempeño
3.- El valor promedio para los datos de tres diferentes llantas de reemplazo

4.- En ausencia de otra información, asumir cero emisiones
5.- Tomado del Método 25 A. Los orgánicos del método 25A son aquellos que pueden ser medidos con un detector de ionización de flama de acuerdo al *Método 25 A* de USEPA

Recubrimiento de superficies para automóviles

Recuadro 21. Factores de emisión para operaciones de recubrimiento de superficie para automóviles y camiones de carga ligera. Con información de (NPI, 1999a)

	Automóviles		Camiones de carga ligera	
Contaminante	**Por vehículo**	**Por hora**	**Por vehículo**	**Por hora**
kg de COV				
Recubrimiento primario				
Spray a base de solvente	6.61	363	19.27	732
Electrodeposición catódica	0.21	12	0.27	10
Recubrimiento guía				
Spray a base de solvente	1.89	104	6.38	243
Spray a base de agua	0.68	38	2.3	87
Recubrimiento superior				
Laca	21.96	1 208	ND	ND
Laca de dispersión	14.50	798	ND	ND
Esmaltado	7.08	390	17.71	673
Capa base/barniz	6.05	333	18.91	719
A base de agua	2.25	124	7.03	267

Nota importante del autor: Todos los COV no metánicos. Los factores de emisión de la tabla anterior se calcularon usando la ecuación $FE = (A_c * fc_1 * G_c * C_{COV} * fc_2)/(S_c * e_t)$, con valores típicos de los parámetros.

$FE =$ Factor de emisión sin equipo de control para COVs, kg/vehículo
$A_c =$ Área cubierta por vehículo, m^2/vehículo
$fc_1 =$ Factor de conversión 1, 0.001 m/mm
$G_c =$ Grosor de la película de la capa seca, mm
$C_{COV} =$ Contenido de COVs de la capa cuando se aplica, menos agua, kg COVs/L capa–H_2O
$fc_2 =$ Factor de conversión 2, 1 000 L/ m^3
$S_c =$ Sólidos en la capa cuando se aplica, fracción volumétrica, L sólidos/L cubierta
$e_t =$ Fracción de eficiencia de transferencia, fracción de sólidos de capa totales usados que permanecen en las partes cubiertas (rociado atomizador 0.2-0.5, potencial eléctrico 0.6-1)

Estos valores típicos para varios parámetros de automóviles y camiones de carga ligera representan promedios de las condiciones existentes en la industria automotriz de los Estados Unidos en 1980. Una estimación de emisiones más contemporánea, específica del lugar y probablemente más pertinente de las condiciones mexicanas, puede ser calculada usando la ecuación anterior, con ella se obtienen factores de emisión adecuados para operaciones de recubrimiento de una instalación específica o línea de recubrimiento dentro de la instalación.

Uso de solventes

Recuadro 22. Factores de emisión el uso de solventes en general. Tomado del documento “EPA 560/4-90-012, 1990” de la USEPA

Solvente empleado para desengrasar o limpiar	Factor de emisión (kg de solvente emitidos/kg de solvente empleado)		
	Diclorometano	Tetracloroetileno	Tricloroetileno
Con equipo de control	0.930	0.890	0.910
Sin equipo de control	0.890	0.850	0.870

Desengrasado con solventes (limpieza de superficies)

Recuadro 23. Factores de emisión de COVs no metánicos para operaciones de desengrasado con solventes. Tomado de (USEPA, 1981)

Periodo de operación	Pérdida per cápita
Anual	1.8kg
Diario	5.8g

Recuadro 24. Factores de emisión de COVs no metánicos para operaciones de desengrasado con solventes en frio en pequeña escala. Tomado de (USEPA, 1981)

Tipo de desengrasado	Actividad medida	Factor de emisión sin control
Todos (general)	Solvente consumido	1000kg/Mg
Limpieza en frio		
-Toda la unidad	Unidades en operación	0.30Mg/año/unidad
--Pérdida de solvente en residuos		0.165Mg/año/unidad
--Ejecución		0.075Mg/año/unidad
--Evaporación del baño y el rociado		0.06Mg/año/unidad
-Toda la unidad	Superficie y ciclo de servicio	0.4kg/h/m2
Con vapor (abierto)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	9.5Mg/año/unidad
-Toda la unidad	Superficie y ciclo de servicio	0.7kg/h/m2
Vapor (en transporte)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	24Mg/año/unidad
Sin bullir (en transporte)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	47Mg/año/unidad

Recuperación de solventes

En el recuadro siguiente se da información sobre las emisiones a la atmósfera de sistemas de recuperación de solventes.

Recuadro 25. Emisión de COVs y partículas sólidas totales de la unidad de recuperación de solventes. Tomado de (USEPA, 1980)

Fuente de emisión	Contaminante	Factor de emisión[1] promedio (kg/ton)
Tiro del tanque de almacenamiento	COVs	0.01 (0.002 - 0.04)
Tiro del condensador	COVs	1.65 (0.26 - 4.17)
Chimenea del incinerador[3]	COVs	0.01
Chimenea del incinerador	PST	0.72 (0.55 - 1.0)
Emisiones fugitivas		
Derrame[3]	COVs	0.10
Carga	COVs	0.36 (0.00012 - 0.71)
Fugas	COVs	ND
Fuentes abiertas	COVs	ND

ND = No hay valores.
Nota 1 Todos los factores de emisión son para equipos de proceso sin control, excepto para las chimeneas del incinerador. Los promedios se obtienen del intervalo de valores disponibles. Los factores para estas fuentes están dados en término de kg/ton de solvente recuperado. Los intervalos están en paréntesis.
Nota 2 El tanque de almacenamiento es de techo fijo.
Nota 3 Solamente hay un valor disponible

Fundiciones de hierro gris

Recuadro 26. Factores de emisión para CO, Pb, partículas, SO_2 en fundiciones de hierro gris. Tomado de (USEPA, 2003)

Etapa	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Horno de cubilote	CO	S/C	145.00	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	CO	Lavador de alta presión	145.00	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	Pb	S/C	0.1 a 1	lb/ton AGP		B
Horno de cubilote	PM, primario	S/C	13.80	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	PM, primario	Lavador venturi	3.00	lb/ton AGP		C
Horno de cubilote	PM, primario	Lavador de choque o húmedo	5.00	lb/ton AGP	1	E
Horno de cubilote	PM, primario	Filtro de casa de bolsas	0.70	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	PM, primario	Lavador de alta presión	0.80	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	PM, primario	Precipitador electrostático	1.40	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	PM, primario	Lavador	3.10	lb/ton AGP	4	C
Horno de cubilote	PM, primario	Lavador de capa húmeda simple	8.00	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	PM10, filtrable	S/C	12.40	lb/ton metal		C
Horno de cubilote	PM10, filtrable	S/C	2.34	lb/ton	6	C

Etapa	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
				metal		
Horno de cubilote	PM10, filtrable	S/C	0.76	lb/ton metal		E
Horno de cubilote	PM2.5, filtrable	S/C	11.60	lb/ton metal		C
Horno de cubilote	PM2.5, filtrable	S/C	2.34	lb/ton metal	6	C
Horno de cubilote	PM2.5, filtrable	S/C	0.76	lb/ton metal		E
Horno de cubilote	SO2	S/C	1.20	lb/ton AGP	5	E
Horno de cubilote	SO2	S/C	0.60	lb/ton AGP	2	E
Horno de reverbero	Pb	S/C	0.012 a 0.14	lb/ton AGP		B
Horno de reverbero	PM, primario	S/C	2.10	lb/ton AGP		E
Horno de reverbero	PM, primario	S/C	0.20	lb/ton AGP		E
Horno de inducción eléctrico	Pb	S/C	0.009 a 0.1	lb/ton AGP		B
Horno de inducción eléctrico	PM, primario	S/C	0.90	lb/ton AGP	3	E
Horno de inducción eléctrico	PM, primario	S/C	0.20	lb/ton AGP		E
Horno de arco eléctrico	CO	S/C	1 a 37	lb/ton AGP		E
Horno de arco eléctrico	NOx	S/C	0.04-0.60	lb/ton AGP		E
Horno de arco eléctrico	PM, primario	S/C	12.70	lb/ton AGP		C
Horno de arco eléctrico	PM, primario	S/C	0.40	lb/ton AGP		C
Horno de arco eléctrico	PM10, filtrable	S/C	11.60	lb/ton metal		E
Horno de arco eléctrico	COVs	S/C	0.06 a 0.3	lb/ton AGP		E
Carga y manejo	PM, primario	S/C	0.60	lb/ton AGP		E
Vaciado y enfriado	PM, primario	S/C	4.20	lb/ton AGP		E
Vaciado y enfriado	PM10, filtrable	S/C	2.06	lb/ton AGP		D
Vaciado y enfriado	PM2.5, filtrable	S/C	1.00	lb/ton metal		D
Formación de corazones y cocido	PM, primario	S/C	1.10	lb/ton AGP		E
Tratamiento con Mg	PM, primario	S/C	1.80	lb/ton AGP		E

Etapa	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Refinado	PM, primario	S/C	3 a 5	lb/ton AGP		E
Sacudido de piezas	PM, primario	S/C	3.20	lb/ton AGP		E
Sacudido de piezas	PM10, filtrable	S/C	2.24	lb/ton metal		E
Sacudido de piezas	PM2.5, filtrable	S/C	1.34	lb/ton metal		E
Molienda y limpieza	PM, primario	S/C	17.00	lb/ton AGP		E
Molienda de arena y manejo	PM, primario	S/C	3.60	lb/ton AM		E
Molienda de arena y manejo	PM, primario	Filtro de casa de bolsas	0.20	lb/ton AM		E
Molienda de arena y manejo	PM, primario	Lavador	0.05	lb/ton AM		D

Nota 1: No se sabe si se usó un lavador de choque o húmedo

Nota 2: Se asume que el 30% del azufre se convirtió en SO2

Nota 3: Solo para la fundición del metal

Nota 4: Incluye promedios de lavadores de capa húmeda y otros tipos de lavadores no listados

Nota 5: Se asume que el porcentaje del azufre en el coque es 30% aproximadamente

Nota 6: La caída de presión a lo largo del venturi es de aproximadamente 102 pulgadas de agua

AGP: Acero gris producido, AM: Arena manejada

Fundiciones de acero

Recuadro 27. Factores de emisión para operaciones en fundición de hierro. Tomado de (USEPA, 1995c)

Etapa de proceso	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Horno de arco eléctrico	NOx	Varios	0.20	lb/ton de metal procesado	1	E
Horno de arco eléctrico	PM, filtrable	Varios	13.00	lb/ton de metal procesado	1	E
Horno de hogar abierto	NOx	Varios	0.01	lb/ton de metal procesado	2	E
Horno de hogar abierto	PM, filtrable	Varios	11.00	lb/ton de metal procesado	2	E
Horno de hogar abierto con lanza de O_2	PM, filtrable	Varios	10.00	lb/ton de metal procesado	3	E
Horno de arco eléctrico	PM, filtrable	S/C	0.01	lb/ton de metal procesado		E
Horno de arco eléctrico	PM10, filtrable	S/C	0.09	lb/ton de metal procesado		E
Molienda y manejo de arena	PM10, filtrable	S/C	0.54	lb/ton de arena procesado		E
Hornos de centros (corazones)	PM10, filtrable	S/C	2.22	lb/ton de arena procesado		E
Vaciado y colada	PM10, filtrable	S/C	2.80	lb/ton de metal procesado		E
Limpieza	PM10, filtrable	S/C	1.70	lb/ton de metal procesado		E
Manejo de carga	PM10, filtrable	S/C	0.36	lb/ton de metal procesado		E
Enfriamiento de piezas	PM10, filtrable	S/C	1.40	lb/ton de metal procesado		E

Nota 1: Los sistemas de control incluyen un PEE (92 a 98% de eficiencia), filtro de casa de bolsas (98-99%), lavador venturi (94 a 98%)

Nota 2: Los sistemas de control incluyen un PEE (95 a 98% de eficiencia), filtro de casa de bolsas (99.9%), lavador venturi (96 a 99%)
Nota 3: Los sistemas de control incluyen un PEE (95 a 98% de eficiencia), filtro de casa de bolsas (99%), lavador venturi (95 a 98%)

Aluminio secundario

Recuadro 28. Factores de emisión para en diversas etapas de la producción de aluminio secundario o de reciclo, tomado de (USEPA, 1986b)

Etapa	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Calidad
Horno de exudado	PM, filtrables	S/C	14.50	Lb/ton Al procesado	E
Horno de exudado	PM, filtrables	Casa de filtros de bolsas	3.30	Lb/ton Al procesado	E
Horno de fundición de crisol	PM, filtrables	S/C	1.90	Lb/ton Al procesado	E
Horno de fundición de reverbero	PM, filtrables	S/C	4.30	Lb/ton Al procesado	E
Horno de fundición de reverbero	PM, filtrables	Casa de filtros de bolsas*	1.30	Lb/ton Al procesado	E
Horno de fundición de reverbero	PM, filtrables	Precipitador electrostático	1.30	Lb/ton Al procesado	E

Recuadro 29. Resumen de emisiones a la atmósfera generadas al procesar aluminio secundario, armado con varias tablas de información de (BREF, 2005)

Emisión	Unidad	Secado de virutas	Fusión en horno de inducción[1]	Fusión en horno rotatorio[1]	Fusión en horno de reverbero con pozo lateral[1]	Fusión en horno con solera en pendiente[1]
Partículas	mg/Nm^3	<5 a 50	<1 a 35	1 a 30	<0.1 a 35	<5 a 50
HF	mg/Nm^3	<5	0.1 a 5	0.1 a 5	0.1 a 5	<5
Cloruros	mg/Nm^3	<5	1 a 5	<1 a 5	<1 a 5	1 a 5
HCl	mg/Nm^3	3 a 40	0.1 a 40	0.1 a 40	0.5 a 40	30 a 40
SO_2	mg/Nm^3	15 a 530		5 a 520	0.5 a 515	10 a 530
NO_2	mg/Nm^3	40 a 420		50 a 450	15 a 450	20 a 420
Dioxinas	ng/Nm^3	<0.1 a 1	<0.1 a 1	<0.1 a 1	<0.1 a 1	<0.1 a 1
COVs	mg/Nm^3	10 a 57		5 a 90	2 a 55	5 a 57
Energía[2]	GJ/ton	3.5 a 5.2	2 a 8	4 a 12	3.3 a 8.0	2.3 a 3.8

1 Después de la alimentación
2 Las unidades son en GJ por tonelada de viruta para la primera columna, después es por tonelada de Al fundido

Soldadura eléctrica

Recuadro 30. Factores de emisión para la soldadura FCAW (Flux Cored Arc Welding), sin control de emisiones y todo en lb de contaminante emitidos por cada 1000lb de electrodo consumido. Tomado de (USEPA, 1995d)

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
FCAW	E110 T5-K3	Cr	0.00	incluye E110TS-K3.	D
FCAW	E110 T5-K3	Cr	2.02	incluye E110TS-K3.	D

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
FCAW	E110 T5-K3	Cr	0.11	incluye E110TS-K3.	D
FCAW	E110 T5-K3	Cr	20.80	450 a 550 A; 31 a 32 V. incluye E110TS-K3. (1)	D
FCAW	E11018	Cr	0.97	incluye E11018-M.	C
FCAW	E11018	Cr	0.70	incluye E11018-M.	C
FCAW	E11018	Cr	0.10	incluye E11018-M.	C
FCAW	E11018	Cr	57.00	450 a 550 A; 31 a 32 V. (1)	D
FCAW	E308LT	Cr	9.10	450 a 550 A; 31 a 32 V. incluye E308LT-3. (1)	C
FCAW	E316LT	Cr	0.97	incluye E316LT-3.	B
FCAW	E316LT	Cr	0.14	incluye E316LT-3.	B
FCAW	E316LT	Cr	0.59	incluye E316LT-3.	B
FCAW	E316LT	Cr	0.09	incluye E316LT-3.	B
FCAW	E316LT	Cr	8.50	450 a 550 A; 31 a 32 V. incluye E316LT-3. (1)	B
FCAW	E70T	Cr	0.00	incluye E70T-1, E70T-2, E70T-4, E70T-5, E70T-7, y E70T-G.	B
FCAW	E70T	Cr	0.89	incluye E70T-1, E70T-2, E70T-4, E70T-5, E70T-7, y E70T-G.	B
FCAW	E70T	Cr	0.01	incluye E70T-1, E70T-2, E70T-4, E70T-5, E70T-7, y E70T-G.	B
FCAW	E70T	Cr	15.10	450 a 550 A; 31 a 32 V. incluye E70T-1, E70T-2, E70T-4, E70T-5, E70T-7, y E70T-G. (1)	B
FCAW	E71T	Cr	0.00	incluye E71T-1 y E71T-11.	B
FCAW	E71T	Co	<0.001	incluye E71T-1 y E71T-11.	B
FCAW	E71T	Mn	0.66	incluye E71T-1 y E71T-11.	B
FCAW	E71T	Ni	0.00	incluye E71T-1 y E71T-11.	B
FCAW	E71T	PM10, Filtrable	12.20	450 a 550 A; 31 a 32 V. incluye E71T-1 y E71T-11. (1)	B

Nota 1: El tipo de gas protector usado puede influir en la emisión del contaminante

Recuadro 31. Factores de emisión para la soldadura GMAW (Gas metal Arc Welding), sin control de emisiones y todo en lb de contaminante emitidos por cada 1000lb de electrodo consumido. Tomado de (USEPA, 1995d)

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
GMAW	ER1260	Cr	0.00	275 a 460 A; 19 a 32 V. (1)	D
GMAW	ER1260	Cr	20.50		D
GMAW	E308l	Cr	0.52	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E308LSi. (1)	C
GMAW	E308l	Cr	<0.001	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E308LSi. (1)	C
GMAW	E308l	Cr	0.35	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E308LSi. (1)	C
GMAW	E308l	Cr	0.18	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E308LSi. (1)	C
GMAW	E308l	Cr	5.40	incluye E308LSi.	C
GMAW	ER316	Cr	0.53	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ER316I-Si. (1)	D
GMAW	ER316	Cr	0.01	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ER316I-Si. (1)	D
GMAW	ER316	Cr	0.25	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ER316I-Si. (1)	D
GMAW	ER316	Cr	0.23	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ER316I-Si. (1)	D
GMAW	ER316	Cr	3.20	incluye ER316I-Si y ER316L-Si.	C
GMAW	ER5154	Cr	0.01	275 a 460 A; 19 a 32 V. (1)	D
GMAW	ER5154	Cr	0.03	275 a 460 A; 19 a 32 V. (1)	D
GMAW	ER5154	Cr	24.10		D
GMAW	E70S	Cr	0.00	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E70S-3, E70S-5, y E70S-6. (1)	A
GMAW	E70S	Cr	<0.001	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E70S-3, E70S-5, y E70S-6. (1)	A
GMAW	E70S	Cr	0.32	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E70S-3, E70S-5, y E70S-6. (1)	A
GMAW	E70S	Cr	0.00	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E70S-3, E70S-5, y E70S-6. (1)	A
GMAW	E70S	Cr	5.20	incluye E70S-3, E70S-5, y E70S-6.	A
GMAW	ERNiCrMo	Cr	0.35	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCrMo-3 y ERNiCrMo-4. (1)	B
GMAW	ERNiCrMo	Cr	0.07	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCrMo-3 y ERNiCrMo-4. (1)	B
GMAW	ERNiCrMo	Cr	1.25	275 a 460 A; 19 a 32 V.	B

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
				incluye ERNiCrMo-3 y ERNiCrMo-4. (1)	
GMAW	ERNiCrMo	Cr	3.90	incluye ENiCrMo-3 y ENiCrMo-4.	C
GMAW	ERNiCu	Cr	<0.001	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCu-7. (1)	C
GMAW	ERNiCu	Cr	0.02	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCu-7. (1)	C
GMAW	ERNiCu	Cr	0.45	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCu-7. (1)	C
GMAW	ERNiCu	Cr	2.00	incluye ERNiCu-7.	C

Nota 1: El tipo de gas protector usado puede influir en la emisión del contaminante

Recuadro 32. Factores de emisión para la soldadura SMAW (Shielded Metal Arc Welding), sin control de emisiones y todo en lb de contaminante emitidos por cada 1000lb de electrodo consumido. Tomado de (USEPA, 1995d)

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
SMAW	14Mn-4Cr	Cr	1.39	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	14Mn-4Cr	Mn	23.20	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	14Mn-4Cr	Ni	1.71	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	14Mn-4Cr	PM10, Filtrable	81.60	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E11018	Mn	1.38	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E11018-M.	C
SMAW	E11018	PM10, Filtrable	16.40	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E11018-M.	C
SMAW	E308	Cr	0.39	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	D
SMAW	E308	Cr VI	0.36	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	D
SMAW	E308	Co	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	D
SMAW	E308	Mn	0.25	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	D
SMAW	E308	Ni	0.04	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	D
SMAW	E308	PM10, Filtrable	10.80	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	C
SMAW	E310	Cr	2.53	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E310-15.	C
SMAW	E310	Cr VI	1.88	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E310-15.	C

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
SMAW	E310	Pb	0.02	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E310-15.	C
SMAW	E310	Mn	2.20	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E310-15.	C
SMAW	E310	Ni	0.20	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E310-15.	C
SMAW	E310	PM10, Filtrable	15.10	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E310-16.	C
SMAW	E316	Cr	0.52	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E316-15, E316-16, y E316L-16.	D
SMAW	E316	Cr VI	0.33	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E316-15, E316-16, y E316L-16.	D
SMAW	E316	Mn	0.54	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E316-15, E316-16, y E316L-16.	D
SMAW	E316	Ni	0.06	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E316-15, E316-16, y E316L-16.	D
SMAW	E316	PM10, Filtrable	10.00	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E316-15, E316-16, y E316L-16.	C
SMAW	E410	Mn	0.69	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E410-16.	C
SMAW	E410	Ni	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E410-16.	C
SMAW	E410	PM10, Filtrable	13.20	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E410-16.	D
SMAW	E6010	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6010	Cr VI	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6010	Mn	0.99	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6010	Ni	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6010	PM10, Filtrable	25.60	102 a 229 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6011	Cr	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E6011	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E6011	Cr	1.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E6011	Cr	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E6011	Cr	38.40	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E6012	Cr	8.00	102 a 229 A; 21 a 34 V.	D
SMAW	E6013	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6013	Cr	<0.001	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6013	Cr	0.95	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6013	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6013	Cr	19.70	102 a 229 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E7018	Cr	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7018	Cr	<0.001	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7018	Cr	1.03	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
SMAW	E7018	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7018	Cr	18.40	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7024	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7024	Cr	0.63	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7024	Cr	9.20	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7028	Cr	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7028	Cr	0.16	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7028	Cr	0.85	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7028	Cr	18.00	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E8018	Cr	0.02	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 8018C3.	C
SMAW	E8018	Cr	0.03	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 8018C3.	C
SMAW	E8018	Cr	0.05	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 8018C3.	C
SMAW	E8018	Cr	17.10	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E8018C3.	C
SMAW	E9015	Cr	17.00	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E9015B3.	D
SMAW	E9018	Cr	0.21	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 9018B3.	C
SMAW	E9018	Cr	0.78	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 9018B3.	C
SMAW	E9018	Cr	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 9018B3.	C
SMAW	E9018	Cr	16.90	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E9018B3 y E9018G.	C
SMAW	ECoCr-A	Cr	27.90	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye ECoCr-A.	C
SMAW	ENi-Cl	Cr	0.04	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	ENi-Cl	Cr	0.89	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	ENi-Cl	Cr	18.20	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	ENiCrMo	Cr	0.42	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye ENiCrMo-3 y ENiCrMo-4.	C
SMAW	ENiCrMo	Cr	0.04	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye ENiCrMo-3 y ENiCrMo-4.	C
SMAW	ENiCrMo	Cr	0.25	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye ENiCrMo-3 y ENiCrMo-4.	C
SMAW	ENiCrMo	Cr	11.70	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye ENiCrMo-4.	C
SMAW	ENi-Cu	Cr	0.21	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye ENi-Cu-2.	C
SMAW	ENi-Cu	Cr	0.42	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye ENi-Cu-2.	C
SMAW	ENi-Cu	Cr	10.10	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye ENi-Cu-2.	C

Recuadro 33. Factores de emisión para la soldadura SAW (Sumerged Arc Welding), sin control de emisiones y todo en lb de contaminante emitidos por cada 1000lb de electrodo consumido. Tomado de (USEPA, 1995d)

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
SAW	EM12K	PM10, Filtrable	0.05	incluye EM12K1 y F72-EM12K2. (1)	C

Nota 1: El tipo de gas protector usado puede influir en la emisión del contaminante

Vehículos automotores

Para estimar las emisiones de vehículos industriales (montacargas, grúas con motores de combustión interna, etc.) mediante factores de emisión, se requiere la siguiente información:

- potencia del motor o combustible utilizado,
- factor de carga,
- horas de uso durante el año de reporte (si se utiliza la potencia de motor).

La emisión para vehículos industriales se estima con base en la potencia del motor:

$$E_x = P * Top * FC * FE_x$$

donde:
E_x = emisión de x para un motor específico (kg/año),
P = potencia promedio del motor (kW),
Top = tiempo de operación del vehículo (horas/año),
FC = factor de carga según el tipo de equipo (adimensional),
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/kWh).

Los factores de emisión se pueden obtener del Apéndice B del *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008). Los factores de carga obtenidos de ese manual se muestran en la siguiente tabla:

Recuadro 34. Factores de carga para la estimación de emisiones de contaminantes provenientes de vehículos automotores (NPI, 2008)

Tipo de vehículo industrial	Factor de carga
Carro[1]	0.25
Autobús[1]	0.25
Camiones (vehículos pesados)	0.25
Montacargas	0.20
Tractor de cadenas	0.55
Tractor de ruedas	0.55
Tractor de ruedas equipado (Dozer)	0.55
Transportador de rasquetas	0.50
Niveladora	0.50

Tipo de vehículo industrial	Factor de carga
Cargadora de ruedas	0.50
Cargadora de cadenas	0.50
Camiones fuera de carreteras	0.50
Aplanadora	0.50

1 Usados en terreno escabroso o caminos poco marcados

Otro método de estimación es por medio de factores de emisión basados en el consumo de combustible*:*

$$E_x = FE_x * Q * FC$$

donde:
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/L o kg/kg),
Q = consumo anual de combustible (kg/año o L/año).

Estos factores también están disponibles en el *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008)*.*

Los factores de emisión presentados aquí y muchos otros de la USEPA se pueden consultar en la compilación de factores de emisión del WebFIRE, perteneciente a la USEPA (USEPA, 2012).

El usuario puede consultar además, los textos del AP42. La sección 1 para operaciones de combustión, la 3 para fuentes estacionarias de combustión como turbinas y motores, la 4 para fuentes de evaporación, la sección 7 para instalaciones de almacenamiento, la 12 para metalurgia (incluye electroplatinado, aluminio secundario, fundición de hierro y acero) o alguna otra parte del AP42 según se requiera. En la guía de la industria química hay factores de emisión para los tratamientos químicos y electroquímicos superficiales (referidos en algunos textos como galvanoplastia).

Se recomienda ampliamente que el usuario consulte directamente las referencias de donde se obtuvo esta información, tanto para obtener los factores de emisión a usar como para una mejor comprensión de lo que los autores ofrecen para así, aprovechar mejor esta herramienta. Varias de las fuentes de factores de emisión presentadas aquí son originalmente para otros sectores (químico, metalúrgico) y aunque las actividades y operaciones en la industria metalmecánica no necesariamente coincidan con las de los sectores químico y metalúrgico, es probable que parte de la información presentada les sea de utilidad, lo que cada sitio de trabajo tendrá que determinar en cada caso.

Es posible que existan otras fuentes de factores de emisión, además de las mostradas y referidas en esta guía dada la gran diversidad de procesos, mejoras, modificaciones, investigación y desarrollo constante al respecto que podrían ser útiles para algún usuario en un momento dado.

ANEXO II

FACTORES DE EMISIÓN DE LA COMBUSTIÓN

Los siguientes factores de emisión son aplicables a todos los sectores industriales.

Equipos de combustión (factores del IPCC)

Los siguientes recuadros contienen información a manera de factores de emisión para estimar las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO_2, CH_4 y N_2O a partir de combustibles fósiles utilizados en equipos de generación de energía eléctrica y de calentamiento. La SEMARNAT utiliza estos factores para el cálculo de emisiones de gases de efecto invernadero (para otros contaminantes, se pueden usar otras fuentes, como el AP-42, secciones I y III).

Recuadro 35. Poder calorífico de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica tomado de (WRI, 2005)

Tipo de combustible	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)[a]		
	Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]	Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	21-34	29	varía	9-15	12	
Carbón bituminoso	9-36	30	varía	4-15	13	
Carbón sub-bituminoso	11-29	21	varía	5-12	9	
Carbón de lignito	6-23	16	varía	3-10	7	
Carbón de coque	21-36	29		9-15	12	
Combustible patentado	14-33	30	varía	6-14	13	
BKB	8-23	21	varía	3-10	9	
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	38-55	51		16-24	22	
Gas natural seco	39-55	52		17-24	22	
Metano	-	55.6			23.9	
Etano	-	51.9			22.3	
Propano	-	50.4			21.7	
Butano	-	49.5			21.3	
Isobutano	-	49.5			21.3	
n-Butano	-	49.4			21.3	
Líquidos del gas natural	46-55	52	varía	20-24	22	
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	37-48	46	varía	16-21	20	
Gasolina de motor/petrol	46-48	47	47.2	20-21	20	20.3

Tipo de combustible	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)[a]		
	Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]	Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]
Gasolina de aviación	47-50	48		20-22	21	
Destilado	43-49	46	45.6	19-21	20	19.6
Combustóleo No.1	43-46	46		19-20	20	
Combustóleo No.2	44-49	46		19-21	20	
Combustóleo No.4	45-47	46		19-20	20	
Destilado residual	39-48	43	42.3	17-21	19	18.2
Combustóleo No.5	39-47	43		17-20	19	
Combustóleo No.6	39-48	43		17-21	19	
Keroseno para jet	46-47	46.9	46.9	19.8-20.2	20.2	20.2
Keroseno (otro)	46-48	47	47.1	19.8-20.7	20	20.3
Coque de petróleo	29-42	33	32.6	12-18	14	14.0
Gas Licuado de Petróleo	45-53	50	49.8	19-23	22	21.4
Nafta	33-49	47	47.4	14-21	20	20.4
Asfalto/bitumen	41-43	42	42.3	18-19	18	18.2
Pitch	37-41	40		16-18	17	
Lubricantes	40-46	43	42.3	17-20	19	18.2
Ceras	44-47	46		19-20	20	
Aceite de pizarra bituminosa (“Shale oil”)	36-42	38	37.9	15-18	16	16.3
Pizarra bituminosa (“oil shale” o esquisto o lutita bituminosa)	5-12	10	9.9	2-5	4	4.3
Otros combustibles						
Peat[b]	13-21	16		5-9	7	
Plásticos de desperdicio	17-43	30		7-19	13	
Alquitrán	22-36	30	29.5	9-15	13	12.7
Combustible derivado de llantas	27-38	36		12-16	15	
Biomasa						
Madera (seca)	14-22	20	varía[f]	6-9	9	
Madera (húmeda)	6-14	11	varía[f]	3-6	5	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	14-19	16	varía[f]	6-8	7	
Licor negro	10-15	14		4-6	6	
Gas de vertedero[c]	9-24	13		4-10	6	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	9-24	13		4-10	6	
Biodiesel	38-44	40		16-19	17	
Turpentina	39-45	44		17-19	19	
Aceites vegetales	32-48	40		17-21	19	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible.

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO" y humedad en el gas.

Tipo de combustible	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)[a]		
	Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]	Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]

[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas.

[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo
[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines"·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa.

Recuadro 36. Contenido de carbón de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica tomado de (WRI, 2005)

Tipo de combustible	(kg C/GJ)			(lb C/Millón Btu)		
	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	25-30	27	25.5	58-70	63	59.2
Carbón bituminoso	22-26	24	24.5	51-60	56	57.0
Carbón sub-bituminoso	23-28	25	24.9	54-65	58	57.8
Carbón de lignito	23-29	26	26.2	53-67	60	60.9
Carbón de coque	26-38	29		60-88	67	
Combustible patentado	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
BKB	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	13-16	14		30-37	33	
Gas natural seco	13-16	14	13.8	30-37	33	32.0
Metano	-	13.5		-	31.3	
Etano	-	15.4		-	35.8	
Propano	-	16.2		-	37.7	
Butano	-	16.7		-	38.9	
Isobutano	-	16.7		-	38.9	
n-Butano	-	16.8		-	38.9	
Líquidos del gas natural	13-17	16	16.3	30-40	38	38.0
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Gasolina de motor/petrol	17-19	18	18.0	40-44	42	41.7
Gasolina de aviación	17.7-18.0	17.9		41-42	41.6	
Destilado	18-20	19	19.2	42-46	44	44.6
Combustóleo No.1	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.2	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.4	18-20	19		42-46	44	
Destilado residual	20-21	20.5	20.0	46-49	47.6	46.6
Combustóleo No.5	20-21	20.5		46-49	47.6	
Combustóleo No.6	20-21	20.5		46-49	47.6	

Tipo de combustible	(kg C/GJ)			(lb C/Millón Btu)		
	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]
Keroseno para jet	18-19	18.5	18.5	42-44	43.0	43.1
Keroseno (otro)	18-19.5	18.6	18.6	42-45	43.3	43.3
Coque de petróleo	24-27	26	26.1	56-63	60	60.7
Gas Licuado de Petróleo	15-17	16	16.3	35-40	38	38.0
Nafta	17-19	19	19.0	40-44	44	44.2
Asfalto/bitumen	20-22	21	20.9	46-51	49	48.6
Pitch	20-21	21		46-49	49	
Lubricantes	18-21	19	19.0	42-49	44	44.1
Ceras	18-20	19		42-46	44	
Shale oil (líquido)	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Oil shale	24-29	28	27.6	56-67	65	64.2
Otros combustibles						
Peat[b]	25-28	27	27.5	58-65	63	63.8
Plásticos de desperdicio	19-26	22		44-60	51	
Alquitrán	20-22	21		46-51	49	
Combustible derivado de llantas	20-29	22		46-67	51	
Biomasa						
Madera (seca)	23-29	26		53-67	60	
Madera (húmeda)	23-29	26		53-67	60	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	23-29	26		53-67	60	
Licor negro	22-25	23		51-58	53	
Gas de vertedero[c]	-	13.5		-	31.3	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	-	13.5		-	31.3	
Biodiesel	19-24	21		44-56	49	
Turpentina	19-20	19		44-46	44	
Aceites vegetales	19-24	21		44-56	49	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible.

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO2 y humedad en el gas.
[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas.

[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo
[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa.

Recuadro 37. Factores de oxidación para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica, tomado de (WRI, 2005)

combustible/Tipo de tecnología	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC
Combustibles basados en el carbón	91-100%	99%	98%

combustible/Tipo de tecnología	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC
Calentadores nuevos		99%	
Calentadores viejos		98%	
Calentadores Stoker		98%	
Combustibles basados en el gas natural	99-100%	100%	99.5%
Combustibles basados en el petróleo	97.5-100%	100%	99%
Motores de combustión interna de gasolina		100%	
Motores de combustión interna de diesel		99%	
Otros equipos de combustión		99%	
Otros combustibles	91-100%	99%	
Turba (peat)		99%	99%[a]
Plásticos de desecho		99%	
Alquitrán		99%	
Combustibles derivados de llantas usadas		99%	
Biomasa	90-100%	98%	
Madera (seca)		98%	
Madera (húmeda)		98%	
Leña (“Fuelwood” approx. 20% humedad)		98%	
Licor negro		98%	
Gas de vertedero[c]		100%	
Biogás de tratamiento de aguas[c]		100%	
Biodiesel		99%	
Turpentina		100%	
Aceites vegetales		99%	

[a] 99% para generar electricidad y <99% para uso comercial y residual.

Recuadro 38. Factores de emisión para metano y óxido nitroso para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

Tipo de combustible / Sector	CH_4		N_2O	
	(kg/GJ)*	(lb/Millón Btu)	(kg/GJ)	(lb/Millón Btu)
Carbón				
Generación de energía	0.001	0.002	0.001	0.003
Manufactura y construcción	0.011	0.024	0.001	0.003
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.003
Residencial	0.316	0.734	0.001	0.003
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.001	0.003
Gas natural				
Generación de energía	0.001	0.003	0.000	0.000
Manufactura y construcción	0.006	0.013	0.000	0.000
Comercial / Institucional	0.006	0.013	0.000	0.000
Residencial	0.006	0.013	0.000	0.000

Tipo de combustible / Sector	CH_4		N_2O	
	(kg/GJ)*	(lb/Millón Btu)	(kg/GJ)	(lb/Millón Btu)
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.006	0.013	0.000	0.000
Petróleo				
Generación de energía	0.003	0.007	0.001	0.001
Manufactura y construcción	0.002	0.005	0.001	0.001
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.001
Residencial	0.011	0.024	0.001	0.001
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.011	0.024	0.001	0.001
Madera y pulpa de madera				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010
Carbón activado (Charcoal)				
Generación de energía	0.211	0.489	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.211	0.489	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.211	0.489	0.001	0.002
Residencial	0.211	0.489	0.001	0.002
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.211	0.489	0.001	0.002
Otros, biomasa y desechos				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010

* Al convertir unidades, puede ser necesario incrementar las cifras significativas para mantener la precisión del cálculo.

Recuadro 39. Densidades para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica, tomado de (WRI, 2005)

Tipo de combustible	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico
Combustibles basados en el carbón								
Carbón de antracita								
Carbón bituminoso Carbón sub-bituminoso								
Carbón de lignito								
Carbón de coque Combustible patentado								

Tipo de combustible	Gaseoso (kg/m³)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft³)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico
BKB								
Combustibles basados en el gas natural[c]								
Gas natural	0.6-0.9	0.7			0.037-0.055	0.043		
Gas natural seco	0.6-0.9	0.7			0.037-0.056	0.043		
Metano	-	0.67			-	0.042		
Etano	-	1.3			-	0.079		
Propano	-	1.9			-	0.12		
Butano	-	2.5			-	0.16		
Isobutano	-	2.5			-	0.16		
n-Butano	-	2.5			-	0.16		
Líquidos del gas natural			0.42-0.54	0.47			3.5-4.5	3.9
Combustibles basados en el petróleo								
Petróleo crudo			0.7-0.9	0.8			5.8-7.5	6.7
Gasolina de motor/petrol			0.73-0.76	0.74			6.1-6.3	6.2
Gasolina de aviación			0.7-0.72	0.71			5.8-6.0	5.9
Destilados			0.82-0.95	0.84			6.8-7.9	7.0
Combustóleo No.1			0.82-0.85	0.84			6.8-7.1	7.0
Combustóleo No.2			0.82-0.85	0.85			6.8-7.1	7.1
Combustóleo No.4			0.91-0.95	0.93			7.6-7.9	7.8
Destilados residuales			0.93-1.03	0.94			7.8-8.6	7.8
Combustóleo No.5			0.93-0.95	0.94			7.8-7.9	7.8
Combustóleo No.6			0.89-1.01	0.94			7.4-8.5	7.8
Keroseno para jet			0.76-0.83	0.79			6.3-6.9	6.6
Keroseno (otro)			0.79-0.82	0.80			6.6-6.8	6.7
Coque de petróleo								
Gas LP			0.53-0.55	0.54			4.5-4.6	4.5
Nafta			0.75-0.82	0.77			6.3-6.8	6.4
Asfalto/bitumen								
Pitch								
Lubricantes			0.8-1.1	1.0			6.7-9.2	8.3
Ceras								
Shale oil (liquid)			0.96-1.00	1.0			8.0-8.3	8.3
Oil shale								
Otros combustibles								
Peat[b]								
Plásticos de desperdicio								
Alquitrán								
Combustible derivado de llantas								

Tipo de combustible	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico
biomasa								
Madera (seca)								
Madera (húmeda) Fuelwood (approx. 20% humedad)								
Licor negro								
Gas de vertedero[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.075	0.056		
Biogás de tratamiento de aguas[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.076	0.056		
Biodiesel			0.96-1.00	0.85			6.9-7.2	7.0
Turpentina			-	0.87			-	7.2
Aceites vegetales			0.96-1.00	0.90			7.4-7.5	7.5

a Los valores de densidad son muy sensibles a los cambios en la temperatura y presión. Los valores mostrados son a temperatura ambiente y presión atmosférica estándar.
b Seco a menos que se mencione lo contrario.
c A temperatura ambiente y presión atmosférica estándar.

La SEMARNAT utiliza los factores del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero. Para otros contaminantes se puede recurrir al AP42 Sección I “External combustión sources” y en la sección III “Stationary internal combustión sources”. El compilado de factores de emisión del WebFIRE incluye a todos presentes en el AP42 y otros usados en donde se pueden consultar de forma rápida.

Emisión de dioxinas y Furanos (PNUMA)

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), división de Tecnología, Industria y Economía dentro del marco del Programa Interinstitucional para el manejo adecuado de los productos químicos (IOMC que es un acuerdo de colaboración entre el PNUMA, OIT, FAO, OMS, ONUDI, UNITAR y OCDE), publicó en diciembre del año 2005, el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos que muestra los resultados de estudios realizados para identificar y cuantificar la emisión de dioxinas y furanos en la industria mediante herramientas de cálculo como factores de emisión, mismos que se muestran a continuación,(PNUMA, 2005).

Nota importante de las Naciones Unidas sobre la información presentada: Con el fin de evitar errores en el uso de esta información, es necesario que los usuarios lean y comprendan el documento fuente,(PNUMA, 2005), antes de utilizar la información de factores de emisión presentada en el mismo.

Recuadro 40. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de incineración de desechos, tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
								Residuo	
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Cen.vol	Cen. dep
1			**Incineración de desechos**						
	a		**Incineración de desechos sólidos municipales**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	3,500		NA	NA	0	75
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	500	15
		3	Combustión controlada, buen SCCA	30		NA	NA	200	7
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.5		NA	NA	15	1.5
	b		**Incineración de desechos peligrosos**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	35,000		NA	NA	9,000	
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	900	
		3	Combustión controlada, buen SCCA	10		NA	NA	450	
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.75		NA	NA	30	
	c		**Incineración de desechos médicos**						
		1	combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	40,000		NA	NA		200
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	3,000		NA	NA		20
		3	Combustión controlada en lotes, buen SCCA	525		NA	NA	920	
		4	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	d		**Incineración de agregados ligeros**						
		1	Combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	1,000		NA	NA	ND	ND
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	50		NA	NA		

Cat	Subcat	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo Cen.vol	Residuo Cen. dep
		3	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	e		**Incineración de lodos de alcantarilla**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	50		NA	NA	23	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	4		NA	NA	0.5	
		3	Estado del arte, SCCA completo	0.4		NA	NA	0.5	
	f		**Incineración de desechos de madera y de biomasa**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	100		NA	NA	1,000	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	10		NA	NA	10	
		3	Estado del arte, SCCA completo	1		NA	NA	0.2	
	g		**Combustión de carcasas de animales**						
		1	Hornos antiguos, por lotes, en lotes, sin/escaso SCCA	500		NA	NA		
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	50		NA	NA		
		3	Estado del arte, SCCA completo	5		NA	NA		

Recuadro 41. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de metales ferrosos y no ferrosos (incluye tratamientos superficiales en inmersiones calientes), tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
2			**Producción de metales ferrosos y no ferrosos**					
	a		**Sinterización de hierro**					
		1	Alto reciclado de desechos, incl. materiales contaminados por aceite	20	ND	ND	ND	0.003
		2	Escaza utilización de desechos, planta bien controlada	5	ND	ND	ND	0.003
		3	Alta tecnología, reducción de emisiones	0.3	ND	ND	ND	0.003
	b		**Producción de coque**					

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		1	Sin limpieza del gas	3	0.06	ND	ND	ND
		2	SCCA con postcombustión/retención del polvo	0.3	0.06	ND	ND	ND
	c		**Plantas de producción de hierro y acero y fundiciones**					
			Plantas de hierro y acero					
		1	Chatarra sucia, pre tratamiento de la chatarra, controles limitados	10	ND	ND	NA	15
		2	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión y filtro de tela	3	ND	ND	NA	15
		3	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión, hornos BOF, EAF	0.1	ND	ND	NA	1.5
		4	Altos hornos con SCCA	0.01	ND	ND	NA	ND
			Fundiciones					
		1	Cubilote de aire frío o tambor rotatorio sin SCCA	10	ND	ND	ND	ND
		2	Tambor rotatorio, filtro de tela	4.3	ND	ND	NA	0.2
		3	Cubilote de aire frío, filtro de tela	1	ND	ND	NA	8
		4	Cubilote de aire caliente u horno de inducción, filtro de tela (fundería)	0.03	ND	ND	NA	0.5
			Plantas de galvanizado por inmersión en caliente					
		1	Instalaciones sin SCCA	0.06	NA	NA	NA	ND
		2	Instalaciones sin etapa de desengrasado, buen SCCA	0.05	NA	NA	NA	2,000
		3	Instalaciones con etapa de desengrasado, buen SCCA	0.02	NA	NA	NA	1,000
	d		**Producción de cobre**					
		1	Sec. Cu - tecnología básica	800	ND	ND	ND	630
		2	Sec. Cu - bien controlada	50	ND	ND	ND	630
		3	Sec. Cu - control óptimo de PCDD/PCDF	5	ND	ND	ND	300
		4	Fundición y moldeado de Cu/aleaciones de Cu	0.03	ND	NA	NA	ND
		5	Cu primario, bien controlado, con alimentación de materiales secundarios	0.01	ND	NA	NA	ND
		6	Fundición primaria de cobre sin alimentación de	ND	ND	NA	NA	NA

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
			materiales secundarios					
	e		**Producción de aluminio**					
		1	Procesamiento de chatarra de Al, tratamiento mínimo de material de entrada y simple retención del polvo	150	ND	NA	NA	200
		2	Tratamiento la chatarra bien controlado, buen SCCA	35	ND	NA	NA	400
		3	Tratamiento la chatarra bien controlado, filtro de manga, inyección de cal	5	ND	NA	NA	100
		4	Proceso optimizado para el abatimiento de PCDD/PCDF	1	ND	NA	NA	100
		5	Secado de virutas, raspaduras (plantas simples)	5	ND	NA	NA	NA
		6	Desengrasado térmico, horno rotativo, postcombustión, filtro de manga	0.3	NA	NA	NA	NA
		7	Plantas de aluminio primario puro	ND	NA	NA	NA	ND
	f		**Producción de plomo**					
		1	Producción de Pb a partir de chatarra separadores de batería de PVC	80	ND	NA	NA	ND
		2	Producción de plomo a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 algún SCCA	8	ND	NA	NA	5
		3	Producción de Pb a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 en hornos modernos, con depurador	0.5	ND	NA	NA	ND
		4	Producción de plomo primario	0.3	ND	NA	NA	ND
	g		**Producción de zinc**					
		1	Horno sin ningún control de polvo	1,000	ND	NA	NA	ND
		2	Hornos de briquetado en caliente/rotativos, control básico	100	ND	NA	NA	ND
		3	Controles de contaminación completos,	5	ND	NA	NA	ND
		4	Fusión del zinc	0.3	ND	NA	NA	ND
		5	Producción de zinc primario	ND	ND	NA	NA	ND
	h		**Producción de bronce y latón**					

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		1	Eliminación térmica de aceites de las virutas	2.5	NA	NA	NA	NA
		2	Hornos de fundición simples	10		NA	NA	ND
		3	Chatarra mezclada, hornos de inducción, filtros de tela	3.5	ND	NA	NA	125
		4	Equipos sofisticados, como hornos de inducción con SCCA	0.1	ND	NA	NA	ND
	l		**Producción de magnesio**					
		1	Producción mediante termo tratamiento de MgO/C en Cl_2; sin tratamiento del efluente, deficiente S CCA	250	9,000	NA	ND	0
		2	Producción mediante de MgO/C en Cl_2, control completa de la contaminación	50	24	NA	ND	9,000
		3	Proceso de reducción térmica	3	ND	NA	NA	ND
	j		**Producción térmica de metales no ferrosos (ej. Ni)**					
		1	Chatarra contaminada, simple o ningún SCCA	100	ND	ND	ND	ND
		2	Chatarra limpia, buen SCCA	2	ND	ND	ND	ND
	l		**Trituradora (p.ej. automóviles)**					
		1	Plantas de desguaces de metales	0.2	NA	NA	ND	ND
	m		**Recuperación térmica de cobre de cables**					
		1	Quema de cables a cielo abierto	5,000	ND	ND	ND	ND
		2	Horno básico con postcombustión y depurador húmedo	40	ND	NA	ND	ND
		3	Quema de motores eléctricos y zapatas de freno, etc.; dotado de postcombustión	3.3	ND	NA	ND	ND

Recuadro 42. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de energía y calefacción, tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/TJ)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
3			**Generación de energía y calefacción**					
	a		**Centrales eléctricas de combustibles fósiles**					
		1	Calderas de energía que queman conjuntamente desechos/ combustible fósil	35	ND	NA	NA	ND
		2	Calderas de energía que queman carbón	10	ND	NA	NA	14
		3	Calderas de energía que queman aceite pesado	2.5	ND	NA	NA	ND
		4	Plantas de generación de energía que queman esquisto bituminoso	1.5	ND	NA	NA	ND
		5	Calderas de energía que queman aceite ligero/ gas natural	0.5	ND	NA	NA	ND
	b		**Centrales eléctricas de biomasa**					
		1	Calderas alimentadas por biomasa (ex. madera)	500	ND	NA	NA	ND
		2	Calderas alimentadas por madera limpia	50	ND	NA	NA	15
	c		**Combustión de gas proveniente de rellenos sanitarios, biogás**					
		1	Calderas que queman gas de relleno/biogás, motores/turbinas/antorchas, quema con llama	8	ND	NA	NA	NA
	d		**Combustión de biomasa para uso doméstico (calefacción, cocina)**				ng EQT/kg cenizas	
		1	Estufas alimentadas por madera contaminada/ biomasa	1,500	ND	NA	NA	1,000
		2	Estufas alimentadas por madera virgen/biomasa	100	ND	NA	NA	10
	e		**Calefacción doméstica-combustibles fósiles**					ng EQT/kg cenizas
		1	Estufas que queman carbón con alto contenido de cloro	15,000	ND	NA	NA	30,000
		1	Estufas que queman carbón	100	ND	NA	NA	5,000
		2	Estufas que queman petróleo	10	ND	NA	NA	NA
		3	Estufas que queman gas natural	1.5	ND	NA	NA	NA

Recuadro 43. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales, tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
4			**Producción de productos minerales**					

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
	a		**Hornos de cemento**					
		1	Hornos de ejosa vertical	5	NA	NA	ND	ND
		2	Hornos antiguos húmedos, temperatura del PES>300 °C	5	NA	ND	ND	NA
		3	Hornos húmedos, temperatura PES/FT de 200 °C a 300ºC	0.6	NA	ND	ND	NA
		4	Hornos húmedos, temperatura de PES/FT <200ºC y todos los tipos de hornos secos con pre calcinador/pre calentador, temperatura <200ºC	0.05	NA	ND	ND	NA
	b		**Cal**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	10	ND	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.07	ND	ND	ND	ND
	c		**Ladrillos**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	d		**Vidrio**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.015	NA	ND	ND	ND
	e		**Cerámica**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	f		**Mezclado de asfalto**					
		1	Planta de mezclado sin depuración de gases	0.07	NA	ND	ND	ND
		2	Planta de mezclado con filtro de tela, depurador húmedo	0.007	NA	ND	ND	0.06
	g		**Procesamiento de esquistos bituminosos**					
		1	Fraccionamiento térmico	ND	ND	ND	ND	ND
		2	Pirolisis de esquistos bituminosos	0.003	NA	ND	0.07	2

Recuadro 44. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales, tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
5			**Transportes**					
	a		**Motores de 4 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	2.2	NA	NA	NA	NA

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	0.1	NA	NA	NA	NA
		3	Combustible sin plomo, con catalizador	0.00	NA	NA	NA	NA
	b		**Motores de 2 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	3.5	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	2.5	NA	NA	NA	NA
	c		**Motores diesel**					
		1	Motores diesel	0.1	NA	NA	NA	ND
	d		**Motores de aceite pesado**					
		1	Todos los tipos	4	NA	NA	NA	ND

Recuadro 45. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de combustión a cielo abierto, tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
6			**Procesos de combustión a cielo abierto**					
	a		**Quemas/fuegos de biomasa**					
		1	Incendios forestales	5	ND	4	NA	ND
		2	Incendios de praderas y brezos	5	ND	4	NA	ND
		3	Quema de residuos agrícolas (en el campo), impactados, en condiciones deficientes de combustión	30	ND	10	NA	ND
		4	Quema de residuos agrícolas (en el campo), no impactados	0.5	ND	10	NA	ND
	b		**Incendios, quema de desechos, incendios de vertederos, incendios industriales, incendios accidentales**					
		1	Incendios de vertederos	1,000	ND	600	NA	600
		2	Incendios accidentales de viviendas, fábricas	400	ND	400	NA	400
		3	Quema no controlada de desechos domésticos	300	ND	600	NA	600
		4	Incendios accidentales de vehículos (por vehículo)	94	ND	18	NA	18
		5	Quema de madera a cielo abierto (construcción/demolición)	60	ND	10	NA	10

Recuadro 46. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo, tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
7			**Producción de químicos y bienes de consumo**					
	a		**Fábricas de pasta y papel***					
			Calderas (per tonelada de pulpa))					
		1	Calderas de licor negro, quema de lodos y madera	0.07				NA
		2	Calderas de cortezas solamente	0.2				50
			Descargas acuosas y productos					
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibras no madera, impactadas		ND		30	ND
		2	Proceso kraft, antigua tecnología (Cl2)		4.5		8	4.5
		3	Proceso kraft, tecnología mixta		1		3	1.5
		4	Papeles/pastas al sulfito, antigua tecnología		ND		1	ND
		5	Proceso kraft, moderna tecnología (ClO_2)		0.06		0.5	0.2
		6	Papel al sulfito, nueva tecnología (ClO2, TLC)		ND		0.1	ND
		7	Pasta reciclada		ND		1	ND
		8	Papeles reciclados provenientes de desechos de papel contaminados		ND		10	
		9	Papeles/pulpas recicladas de papeles modernos		ND		3	ND
	b		**Industria química**					
			Pentaclorofenol (PCP)					
		1	Producción europea/americana (cloración de fenol con Cl_2)				2,000,000	
		2	Producción china (termólisis de HCH)				800,000	
		3	PCP-Na				500	
			Bifenilos policlorados (BPC)					
		1	Poco clorado, como Clophen A30, Aroclor 1242				15,000	
		2	Clorado medio, como Clophen A40, Aroclor 1248				70,000	
		3	Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254				300,000	
		4	Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260				1,500,000	
			Plaguicidas clorados					
		1	Acido, 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), puro				7,000	
		2	2,4,6-triclorofenol (2,4,6-PCPh)				700	
		3	Dichlorprop				1,000	
		4	Acético, 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)				700	
		5	Eter, 2,4,6-trichlorofenil-4'-nitrofenilo (CNP = cloronitrofen)					
			Antiguo tecnología				300,000	

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
			Nueva tecnología				400	
			Cloroanilo					
		1	*p*-cloroanilo por cloración de fenol				400,000	
		2	*p*-cloroanilo por hidroquinona				100	
		3	Colorantes con base de cloroanilo (antiguo proceso, clase 1)				1,200	
		4	*o*-cloroanilo por cloración de fenol				60,000	
			Clorobencenos					
		1	p-diclorobencenos	ND	NA	NA	39	ND
		2	o-diclorobencenos	ND	NA	NA	0	ND
		3	1,2,4-Triclorobenceno	ND	NA	MA	0	3,000
			Producción de cloro alcali					
			Producción de cloro alcali usando ánodos de grafito	NA	NA	NA	NA	1,000
			ECD/VCM/PVC					
		1	Antigua tecnología, EDC/VCM/PVC		1	NA		ND
		2	Plantas modernas, EDC/VCM/PVC	0.4	0.5	NA	0.03	10
		3	Plantas modernas, PVC solamente	0.0003	0.03	NA	0.1	0.2
	c		**Industria de petróleo**					
		1	Todos tipos (antorchas) (µg EQT/TJ)**	8	NA	NA	NA	ND
	d		**Plantas textiles**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	100	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	0.1	ND
	e		**Plantas de cuero**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	1,000	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	10	ND

*Los factores de emisión se refieren a toneladas de pulpa secadas por aire (tSA).
*expresado en TJ. El factor de emisión en base al volúmen de gas quemado, es de 0,0003 µg TEQ/m³.

Recuadro 47. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo (complemento), tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categoría	Vía posible de liberación (µg EQT/t)	
				Agua (pg EQT/L)	Residuo (µg EQT/t lodos)
7	a		Industria de pulpa y papel		
			Liberaciones al agua		
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibra distinta de madera, tratamiento con PCP	300	ND
		2	Proceso Kraft, tecnología antigua (Cl_2)	70	100
		3	Tecnología mixta (TLC pero parcialmente Cl_2 en la primer etapa)	15	30
		4	Papeles al sulfito, tecnología antigua (libre de cloro)	2	ND

		5	Proceso Kraft, tecnología moderna (ClO_2)		10
		6	Papeles al Sulfito, nueva tecnología (ClO_2,TLC)		ND
		7	Pasta termo mecánica		
		8	Papel reciclado de desecho de papel contaminado*	30	30
		9	Papel reciclado de papeles modernos	ND	ND

Recuadro 48. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de varios tipos, tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
8			**Varios**					
	a		**Secado de biomasa**					
		1	Madera limpia	0.007	NA	ND	0.1	ND
		2	Forraje verde	0.1	NA	ND	0.1	ND
		3	Biomasa tratada con PCP o de otra manera	10	NA	ND	0.5	ND
	b		**Crematorios**					
		1	Sin control (por cremación)	90	NA	ND	NA	NA
		2	Control intermedio (por cremación)	10	NA	ND	NA	2.5
		3	Control óptimo (por cremación)	0.4	NA	ND	NA	2.5
	c		**Ahumaderos**					
		1	Combustión de madera tratada combinada de desechos	50	NA	ND	ND	2,000
		2	Combustible limpio, sin postcombustión	6	NA	ND	ND	20
		3	Combustible limpio, con postcombustión	0.6	NA	ND	ND	20
	d		**Residuos de limpieza en seco**					
		1	Textiles pesados, tratados con PCP, etc.	NA	NA	NA	NA	3,000
		2	Textiles normales	NA	NA	NA	NA	50
	e		**Consumo de tabaco**					
		1	Cigarros puros (por unidad)	0.3	NA	NA	NA	NA
		2	Cigarrillos (por unidad)	0.1	NA	NA	NA	NA

Recuadro 49. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de disposición final, tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua µg TEQ/m³	Suelo	Producto	Residuo µg TEQ/m³
9			**Manejo de desechos**					
	a		**Lixiviado de rellenos**					
		1	Desechos peligrosos*	NA	0.2	NA	NA	50
		2	Desechos non peligrosos*	NA	0.03	NA	NA	6
	b		**Desagües de cloacas y tratamiento**					
		1	Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA				
			Sin evacuación de lodo	NA	0.005	NA	NA	1,000
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	1,000
		2	Ambiento urbano					
			Sin evacuación de lodo	NA	0.002	NA	NA	100
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	100
		3	Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	10
	c		**Vertido al agua**					
			Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA	0.005	NA	NA	NA
			Ambiento urbano	NA	0.0002	NA	NA	NA
			Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	NA
	d		**Compostado**					
		1	Todas las fracciones orgánicas	NA	NA	NA	100	NA
		2	Desechos de jardín, cocina	NA	NA	NA	15	NA
		3	Materiales verdes; ambientes no impactados	NA	NA	NA	5	NA
	e		**Eliminación de desechos de aceites**					

*Sin remoción de lodos. Los lodos que se pierden en el sistema de canales o se remueven tienen que ser estimados. No hay una formula general para esta estimación.

Recuadro 50. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos generados en puntos calientes en la industria, tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Producto (µg EQT/t)
10			**Identificación de puntos calientes**	
	a		**Sitios de producción de sustancias orgánicas cloradas**	
		1	Clorofenoles y derivados de PCB	
		2	Otras sustancias orgánicas cloradas	
	b		**Lugares de producción de cloro**	
		1	Con electrodos de grafito	
		2	Sin electrodos de grafito	

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Producto (µg EQT/t)
	c		**Preparación de fenoles/plaguicidas clorados**	
	d		**Lugares de aplicación de plaguicidas contaminados por dioxina**	
	e		**Fabricación de madera**	
		1	Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	
		2	Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	
	f		**Fabricación de madera**	
			Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	15,000
			Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	70,000
			Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254	300,000
			Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260	1,500,000
		1	Con derrames	
		2	Sin derrames	
	g		**Vertidos de desechos/residuos de categorías 1-9**	
	h		**Lugares de accidentes importantes**	
	i		**Dragado de sedimentos**	

DESARROLLO DE FACTORES DE EMISIÓN

PROTOCOLO GENERAL

Un factor de emisión es una herramienta para estimar la emisión de contaminantes al medio ambiente, generados durante un proceso productivo o actividad. Este factor, usualmente un número, relaciona una cierta cantidad de uno o más contaminantes liberados al medio ambiente con otro valor que a su vez se involucra un aspecto del proceso productivo o actividad realizada. En muchos casos, los usuarios de estos factores asumen que estos factores son un promedio de emisiones a largo plazo de las instalaciones o puntos de emisión de alguna categoría.

Para ciertas actividades, las emisiones se estiman a partir de ecuaciones empíricas. En el caso típico, éstas relacionan variables independientes de la fuente a sus emisiones. Dependiendo del criterio del usuario, estas herramientas pueden ser clasificadas como factores de emisión o no, la USEPA por ejemplo si los clasifica como tales aunque son relativamente pocos comparados con los primeros pues requieren de una mayor inversión y tiempo, por lo que sus resultados deben de valer la pena al estimar emisiones, cosa que no siempre se consigue. Otras herramientas de estimación tienen una mayor precisión y exactitud en la estimación de emisiones son los balances de materia y energía, consideraciones de ingeniería y modelos matemáticos generalmente aplicados a un programa de cálculo, estas herramientas en algunos casos, pueden simplificar su contenido hasta generar factores de emisión como los antes descritos, haciendo la estimación más simple y manteniendo un nivel de exactitud y precisión aceptables o incluso buenos.

Puesto que la generación de factores de emisión es una tarea que no puede generarse sin la participación de las personas involucradas en el proceso o actividad que genera emisiones, como investigadores, diseñadores, constructores, operadores entre otros. Las autoridades involucradas en la generación de políticas ambientales, (que también se relacionan con las económicas y sociales), alientan a dichas personas a participar. Todos pueden hacerlo (incluso deben hasta cierto punto), usualmente aquellos que operan los procesos o actividades generadoras, son los que más frecuentemente, en colaboración con alguna autoridad, generan estas herramientas por estar directamente en contacto con la fuente y lidiar con los diferentes aspectos de ella, entre ellos el ambiental (al menos lo mínimo pedido por las regulaciones ambientales actuales).

Para generar factores de emisión en una empresa, proceso o actividad que genera emisiones contaminantes, se tiene que hacer un esfuerzo que muchas veces está muy relacionado con el conocimiento y control del proceso productivo (generador de emisiones). El contar con un buen control y administración muchas veces hace más fácil es generar estos factores, a continuación se dan una serie de recomendaciones para que una empresa pueda contribuir con factores de emisión que mejoren la estimación de emisiones de contaminantes.

Política ambiental

Esta tarea consiste en fijar una política ambiental en la empresa que realiza el proceso o actividad generadora de emisiones, es decir, la empresa tiene que tomar una decisión sobre que tan importante es el aspecto ambiental es para ella y de qué forma va a empujarla (comunicación interna, asignación de responsabilidades, presupuestos, metas y objetivos, fechas límite, medición de avances) y manifestarla en hechos concretos (resultados cuantificables preferentemente).

Decisión

Para la generación de factores de emisión, muchas veces es necesario hacer un espacio en la política antes citada para la generación de herramientas de estimación de emisiones, en primera instancia para medir las propias y así poder detectar áreas de oportunidad y determinar medidas para mejorarlas. En segunda, para aportar la información generada y ayudar a la autoridad y a otras empresas para hacer estimaciones de emisión de contaminantes y/o mejorar las existentes.

Por lo general, las empresas de transformación (sector químico, metalúrgico, minero, petrolero entre otras) tienen actualmente una serie de políticas como la ambiental, la económica, de manejo de recursos, personal tecnología, entre muchas otras que se relacionan unas con otras, en donde se puede incluir este esfuerzo (si es que no se hace ya) o mejorarlo, por ejemplo para revisar los factores existentes, actualizarlos, publicarlos etc.

En algunas casos, el personal de investigación, ingeniería o algún otro, puede tener parte del trabajo hecho (incluso sin una política explicita de la compañía) por la

naturaleza de sus responsabilidades, lo que hace que el trabajo más rápido, fácil y en ocasiones más barato.

Obtención de información

Ya que hay la decisión de hacer esta aportación, lo primero consiste en recolectar toda la información disponible al respecto, es decir, la información del proceso, de contaminantes que se puedan generar, los estudios que se han realizado (del proceso o actividad propia u otras similares), la información de instituciones dedicadas al medio ambiente (Como la USEPA de los Estados Unidos de América, los documentos del NPI de Australia, los documentos BREF de la Unión Europea y generados (a partir de los BREF) por cada país (España y Alemania han desarrollado guías particulares para sus necesidades) entre otras (Canadá, Japón etc.).

Definición de un candidato para factor de emisión

A partir del análisis de la información, se determina que factores de emisión vale la pena generar. Esta decisión puede estar en función de los siguientes criterios:

1. De un área de oportunidad en las listas de factores de emisión existentes (USEPA, NPI, BREF, etc.) ya sea para generar uno no existente para el caso particular de la empresa o para mejorar actualizar algunos otros. Sobre todo para contaminantes regulados local, nacional o internacionalmente y/o particularmente agresivos para la salud humana y/o el medio ambiente en general.

2. Según la posibilidad de generar dados apropiados para el trabajo (o existencia de éstos), dependiendo de cuestiones técnicas.

3. Según los recursos económicos, humanos y tecnológicos estimados para la generación del trabajo.

Realización

Esta etapa depende de las previas y será en función a lo que se haya determinado, las actividades a realizar pueden ser desde la implementación de una bitácora de registro de emisiones clara y confiable con el posterior análisis matemático hasta la definición de un plan de muestreo, asignación de personal y recursos, contratación de expertos (particulares o con las autoridades correspondientes) y/o empresas para diversas tareas (equipo de muestreo adicional, laboratorios certificados).

Para validad, o incluso publicar el factor en algún documento oficial (como el AP42 de la USEPA), es importante tomar en cuenta los protocolos que el editor de dicho documento toma en cuenta para poder incluirlo y clasificarlo, la clasificación consiste en darle un valor de confianza o solidez para ser utilizado o no por un tercero y para poder, en algún momento, tener una idea o incluso un cálculo de la incertidumbre de los estimados de emisiones.

Nota: La validación de la forma de calcular o estimar emisiones es importante porque esta información es de interés para autoridades reguladoras de emisiones en todos los niveles y sirve para determinar políticas ambientales que buscan beneficiar a todos, por lo que es sumamente recomendable que se tomen en cuenta disipaciones de estos organismos (SEMARNAT, USEPA, NPI, BREF etc.).

Análisis de datos

Ya que se han obtenido los dados, o en algunos casos, se ha implementado el sistema de obtención de ellos (como los monitoreos continuos en línea), ahora se tiene que elegir un protocolo adecuado para generar el factor de emisión, esta forma depende mucho del tipo de información generada, se pueden usar desde promedios aritméticos hasta ajustes de datos (regresiones polinomiales, logarítmicas, comparación de poblaciones etc.).

En el caso de que se esté haciendo un balance de materia y/o energía del proceso, los resultados de estos análisis sirven para poder afinar sus resultados, darles mayor solidez y en ocasiones a partir de estos balances, hacer factores de emisión.

Si se tiene algún algoritmo de cálculos de ingeniería o incluso un modelo matemático (implementado de alguna forma), los análisis sirven para comparar las predicciones hechas por estas herramientas con la realidad y afinar sus parámetros. En los últimos casos (balances, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos) por lo general el esfuerzo y costo del esfuerzo es mucho mayor al de solo generar factores de emisión, además la planeación de actividades suele ser considerablemente diferente (y algunas veces mucho más compleja) aunque se espera que los resultados sean notablemente más exactos y precisos.

En algunos casos, las herramientas muy precisas y exactas de estimación de emisiones no son más adecuadas que los factores de emisión para otras empresas que tienen procesos similares ya que requieren de más información, de un mayor conocimiento del proceso y muchas veces, aunque sean procesos similares, se tienen particularidades que el primer proceso (el que generó la herramienta) tiene o no respecto al segundo (el que tiene la empresa que quiere usar la herramienta), por lo que si del balance, cálculos de ingeniería o modelo matemático se pueden derivar factores de emisión más generales, la aportación a la comunidad es más útil.

Igual que en el caso anterior, es importante que el análisis de la información sea el adecuado para poder publicar el factor de emisión. Algunas instituciones como la EPA revisan los protocolos de análisis de datos (adecuados o aprobados) para publicar el factor de emisión y calificarlo.

Determinación de la herramienta (usualmente el valor del factor de emisión)

Ya con los análisis hechos adecuadamente se determina el valor del factor de emisión, se hace la clasificación (en el caso de la USPEA por lo pronto), se integra la

documentación correspondiente de apoyo y de ser posible se compara con resultados de otros procesos similares.

Muchas veces, las instituciones ambientales (como la USEPA) toman los datos o "factores" (previamente escogidos) de distintas empresas o plantas con algún proceso o actividad similar para hacer un análisis más grande y determinar un factor más general. De ser el caso, este proceso se documenta también para hacerlo accesible al que requiera conocer como fue obtenido el factor de emisión en cuestión y determinar si es útil o no a sus intereses o al menos saber que tan confiable es.

Responsabilidad asociada al uso de factores de emisión generados por el usuario

Puesto que la generación de factores de emisión generados por la industria puede llegar a representar un conflicto de intereses al ser las emisiones de contaminantes (particularmente de algunos) un aspecto regulado y cuyo control y prevención puede implicar inversiones cuantiosas, es que se anima al industrial a ser responsable con su desarrollo y uso. También por este motivo es que instituciones como la USEPA tienen un sistema de reporte que documenta el desarrollo de estos factores de emisión para uso particular del que los creó (al menos) conocido como WebFIRE mediante el ERT (Electronic Reporting Tool). En México no existe todavía una estructura similar aunque si se le pide a la empresa que justifique con la SEMARNAT la estimación de sus emisiones y en este caso, la forma en que se desarrollo el factor de emisión propio.

En los Estados Unidos de América el mecanismo tiene un grado mayor de institucionalización y se describe brevemente ya que algo de su sistema se puede tomar como ejemplo (con las debidas proporciones y considerando las diferencias entre los dos países).

El ERT del WebFIRE es una aplicación hecha en Microsoft Access® hecha por la USEPA para ayudar a las empresas a planear y reportar los resultados de pruebas y monitoreos de emisiones (incluidos los enfocados a desarrollar factores de emisión). Esta aplicación reemplaza la planificación manual, la compilación de información y la elaboración del reporte, y las evaluaciones de calidad de los datos. Si es usado adecuadamente, el ERT también facilita la coordinación entre la empresa o instalación generadora de emisiones, el consultor o contratista encargado de las pruebas y la agencia de regulación (por ejemplo para cumplimiento y demostraciones) en la planificación y preparación de las pruebas de emisión. En la página de la USEPA están disponibles estas herramientas, que incluyen una versión en Microsoft Excel® del ERT y una lista de métodos de prueba de la USEPA.

El ERT documenta la siguiente información clave; parte de ella la requieren los métodos de prueba para fuentes (de contaminantes) estacionarios:

- Especificación del SCC (que es un código que describe su actividad industrial. Algunas empresas en México lo usan),

- Información del proceso sobre entradas de aire o venteos,
- Tasas de flujo durante la prueba,
- Descripciones de la fuente, unidad de proceso y sistemas de control asociados a la prueba,
- Fallos o anomalías de la operación del proceso durante la prueba,
- Diagrama de flujo del proceso,
- Lugares de muestreo,
- Métodos de prueba utilizados,
- Desviaciones hechas a partir de los métodos utilizados,
- Flujos de salida y concentraciones de contaminantes.

En el caso de México existen trámites que piden esta información para estudios de emisiones y hay empresas que los hacen que están debidamente capacitadas y acreditadas para apoyar a las generadoras (de emisiones). Sin embargo, para el asunto de generar factores de emisión todavía hay que trabajar y lo hecho por la USEPA puede servir de apoyo.

ANÁLISIS DE DATOS PARA LA GENERACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN

Una vez que se tiene la información de las pruebas de emisión, es necesario contar con una serie de herramientas para garantizar que la información sea filtrada y manejada adecuadamente con el fin de generar el factor de emisión deseado. A continuación se presentan varios protocolos usados por la USEPA para analizar la información generada (en corridas de prueba, operación normal etc.) y poderla manejar adecuadamente.

Procedimientos para manejar datos que están por debajo del límite inferior de detección de la prueba

En algunos casos, el resultado de las emisiones de un proceso o actividad, no es una tasa de emisión de algún contaminante, sino una determinación en la que el contaminante “objetivo” no se encuentra presente ni sobre el límite mínimo de detección (LMD) del método de laboratorio utilizado. El LMD es la concentración mínima de una sustancia que puede ser medida y reportada con un nivel de confianza (estadística) determinada de que se encuentra presente en una concentración mayor a cero. Cada método o análisis tiene un LMD según sus características. Para este tipo de análisis, el nivel de confianza pedido es del 99% (de ahí que la USEPA tenga una lista de métodos de prueba). En otras palabras, el LMD es la cantidad (o concentración) más pequeña de una sustancia que el método analítico puede distinguir de cero con el nivel de confianza especificado, de la lectura producida por una muestra “blanco” o muestra de control.

El LMD es un parámetro estadístico y no químico ni fisicoquímico. Un LMD puede variar de una sustancia a otra y de un proceso de muestreo y análisis a otro. La variabilidad se debe a los analistas involucrados en el proceso, los equipos, sustancias químicas y procedimientos de control y aseguramiento de calidad

empleados. En cada corrida es importante que se conozca el LMD definido con el intervalo de confianza seleccionado para poder procesar adecuadamente los resultados que están debajo de éste. Llamados DLD (debajo del límite de detección) para fines de este documento.

La USEPA ha desarrollado procedimientos específicos para los casos en donde algunos o todos los resultados recopilados de las pruebas o mediciones son DLD y posiblemente se incluyan en un juego de datos a usarse para desarrollar un factor de emisión. Estos son los siguientes.

Recuadro 51. Criterios usados por la USEPA para manejar colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión, que contienen datos por debajo del límite de detección de la prueba analítica usada, con información de la USEPA

Tipo de colección de datos	Procedimientos para manejar los datos
En la colección de datos todos están DLD	No se determina un factor de emisión; Se reporta que el factor esta DLD y el valor del LMD se agrega a los comentarios
La colección de datos contiene algunos valores DLD. Si el total de valores, después de eliminar aquellos superfluos, es de10 o menos	El factor de emisión se calcula usando los valores por encima del límite de detección y usando ½ del LMD para cada valor DLD siempre y cuando el ½ del LMD es igual o menor al dato más alto de la colección. Cuando el ½ del LMD es mayor al valor más alto de la colección. El valor DLD es excluido
La colección de datos contiene datos DLD y después de eliminar aquellos superfluos, es de 11 o más.	Se excluyen del cálculo todos los valores DLD. Se toman en cuenta los demás

La USEPA considera que cada valor en una lista se integra como el promedio de al menos 3 corridas o tomas. Por lo que una colección de 10 valores o datos proviene de 30 muestras individuales. Esto es importante tomando en cuenta el teorema del límite central que dice a grandes rasgos que si se tienen 30 o más muestras individuales, la distribución de éstas se asemeja a una distribución normal (en caso de que esta distribución describa a la población) en cuyo caso las características estadísticas son fácilmente identificables y confiables.

El término “corrida” se refiere concretamente al tiempo requerido para recolectar la muestra y a la cantidad de contaminante emitido en ese tiempo. El término “prueba” se refiere al tiempo en el cual se realizan corridas separadas se realizan (generalmente son 3) así como al promedio aritmético del contaminante emitido en ese periodo de tiempo.

Procedimientos para determinar valores fuera de tendencia

Después de que una colección de datos se ha seleccionado para ser la base del desarrollo de factores de emisión y el análisis de valores DLD se ha realizado, es necesario hacer una serie de pruebas que identifiquen valores en la colección de datos que no se conforman o integran en la tendencia o patrón establecido por los

otros considerados (llamados “outliners” en inglés). Varias de estas pruebas estadísticas están incorporadas al WebFIRE de la USEPA.

Los datos de emisiones por lo regular forman distribuciones logarítmicas normales, por lo tanto, es razonable suponer que las pruebas estadísticas para determinar valores fuera de patrón son las adecuadas para la mayoría de los casos y que las correspondientes colecciones de datos obtenidas forman distribuciones logarítmicas normales a las que se les pueden aplicar las siguientes pruebas.

La prueba Q de Dixon se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 3 a 6 intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales. La prueba de Grubbs se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 7 o más intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales.

La USEPA en su aplicación WebFIRE utiliza una alfa de “0.20” lo que quiere decir que está dispuesta a correr un riesgo del 20% de rechazar un valor válido. Para fines de generación de factores de emisión, la USEPA sugiere incluir todos los valores de corridas individuales (incluso aquellos considerados por otros como fuera de patrón si es que los valores aun son identificables) en el cálculo de los promedios de pruebas antes de aplicar la prueba de valores fuera de patrón.

De forma general, el WebFIRE de la USEPA aplica el siguiente algoritmo. Si se tienen 3 o menos valores, no se hace la prueba de valores fuera de patrón ya que el análisis estadístico no puede determinar valores fuera de patrón para una muestra tan pequeña. Si hay de 3 a 6 valores en la colección de datos candidata a evaluar un factor de emisión, se aplica la prueba de Q de Dixon para detectar los valores fuera de patrón. Si hay 7 o más datos para el análisis, se utiliza la prueba de Grubbs para identificar los valores fuera de patrón. Para aplicar las pruebas antes mencionadas, se requieren de colecciones de datos que tengan logaritmos naturales, ya que éstos son los que se usan en los cálculos.

Prueba de Dixon

La ecuación básica de esta prueba estadística es la siguiente:

$$Q_{EXP} = \frac{X_2 - X_1}{X_N - X_1}$$

Donde la “Q_{exp}” es el valor calculado a partir de la colección de datos experimentales. “N” es el número de valores que integran la colección de datos, arreglados en orden ascendente. “X_1” es el primer valor en la colección (ordenada), “X_2” es el segundo valor en la colección, “X_N” es el último valor en la colección (los valores $X_{i...n}$ son en logaritmos naturales o base “e”).

El valor de cada Q_{exp} se compara con la Q_{crit} que se encuentra en tablas de referencia para un nivel de confianza del 80% (para este caso, pues α=0.20) según el

número de elementos o valores “N”. Si $Q_{exp} > Q_{crit}$ entonces el valor (que es el logaritmo natural del promedio de 3 corridas por lo general) es considerado como fuera del patrón que el resto establece.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de datos y la prueba de Q de Dixon se repite hasta que ya no los haya o queden 3 datos. Cuando la colección de datos esté libre de estos valores, se puede proseguir con la generación del factor de emisión (el WebFIRE en este caso lo calcula, en muchos casos como un promedio de los dados que queden).

La prueba de Grubbs se define como:

$$G = \frac{MAX_1^N \left| Y_i - Y_{Avg} \right|}{s}$$

Donde “G” es el valor estadístico de la prueba, Y_{avg} es el promedio aritmético de la colección de datos, Yi es el valor i de la prueba y “s” es la desviación estándar de la colección. Si la G obtenida con la colección de datos candidata a generar un factor de emisión es mayor que la calculada mediante la siguiente ecuación, entonces la hipótesis de existencia de valores fuera de patrón es aceptada (o la hipótesis de no existencia de valores fuera de patrón es rechazada):

$$G > \frac{(N-1)}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}{N-2+t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}}$$

Donde la $t_{(\alpha/(2N),\ N-2)}$ representa el valor superior crítico de una distribución “t” con N-2 grados de libertad y un nivel de significancia de α/2N.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de valores y según el número de valores que queden se decide que hacer. Menos de 6 valores se aplica la prueba de Q de Dixon, 7 o más se repite la prueba hasta que no se encuentren valores fuera de patrón.

Desarrollo de factores de emisión y procedimientos de caracterización de la calidad de los datos a emplear

Dentro de procedimientos del WebFIRE de la USEPA para generar factores de emisión, está el determinar qué valores de los recolectados son los más adecuados para incluirse en el cálculo del factor de emisión y se basa en dos premisas:

1. Se prefieren datos de alta calidad sobre los de baja,
2. Se prefieren más datos sobre los menos.

Los conceptos anteriores se aplican y combinan con dos procedimientos estadísticos simples que derivan en el enfoque usado por el WebFIRE de la USEPA para asignar

una calificación de calidad al factor de emisión derivado. Estas calificaciones (o caracterizaciones) de la calidad indican que tan bien el factor de emisión generado representa el promedio de las emisiones de una actividad o proceso industrial particular. Los conceptos son los siguientes:

1. ITR (Individual Test Rating) Es un parámetro que indica la calidad de los reportes de las pruebas de emisiones de una fuente (que puede ser una empresa perteneciente a una actividad industrial contaminante o una chimenea de una sola empresa). El valor se asigna con base en el nivel de documentación disponible en el reporte de la prueba (de emisiones) entregada a la autoridad (en este caso la USEPA), el uso y apego a los métodos de referencia aplicables (de la USEPA) o en su defecto, al uso de otros métodos con presión y exactitud iguales o mejores a los anteriores (bien documentados), y a la operación (del proceso) y sistemas de control de emisiones en condiciones representativas. El valor del ITR va de 0 a 100 (peor a mejor).

   La evaluación de ITR se hace en dos partes, en la primera se revisa solamente que tan completa es la información mediante una lista de revisión, se asignan puntos cada aspecto pedido en el reporte (descripción de la locación de la prueba, descripción detallada de las condiciones de muestreo etc.) y el total de puntos obtenidos se divide entre el total posible y el resultado se multiplica por 0.75.

   Posteriormente, el estado revisa la información (la USEPA) y asigna puntos adicionales si la información es correcta, entendible y adecuada, o quita puntos si no lo es (contiene errores, está incompleta etc.). Al final se suman los puntos obtenidos (y sustraídos), se divide el resultado entre el total máximo posible y el resultado se multiplica por 0.25 y se suma a los primeros. Así la calificación máxima del ITR es de 100 puntos. En los documentos de la USEPA se pueden ver más detalles si es necesario, en este documento solo se explica el procesamiento con fines de tomar lo que sea aplicable en México para el desarrollo de factores de emisión.

2. CTR (Composite Test Rating) Es básicamente un promedio ponderado que sirve como indicador de calidad de los grupos de reportes de pruebas. En otras palabras, sirve para evaluar que tanto sirve un determinado grupo de datos para generar un factor de emisión que busca ser representativo de ellos (el grupo de datos puede ser la serie de valores como FE de distintas plantas (industrias) de una actividad industrial determinada (SCC).

3. FQI (Factor Quality Index) Es un indicador numérico que indica que tan bueno es un dato (en este caso puede ser un FE obtenido en alguna fuente) para representar a toda la población. Este factor se puede comparar al error estándar del promedio ($s/(N)^{1/2}$) que básicamente indica el nivel de confianza que se puede esperar al estimar un promedio (en este caso un dato, un FE de una fuente en particular) de una serie de muestras obtenidas de una población. Entre más pequeño sea el valor del error estándar, el promedio será más representativo de esa colección de muestras y por ende de la población (suponiendo que fueron

adecuadamente tomadas, evaluadas etc.). Para el caso del FQI el valor mínimo asociado con las pruebas de emisiones (que lo generan) indica que dichas fuentes son las más adecuadas para derivar un factor de más calidad, con mayor precisión y exactitud para representar a las fuentes que operan en condiciones representativas. La forma de disminuir el FQI es mediante el aumento de la calidad de las pruebas aportadas y mediante el aumento del número de éstas.

4. Nivel de calidad de factores de emisión. Es un criterio de la USEPA que se asigna a partir de los cálculos anteriores para discriminar los resultados. Se tienen 3 áreas que son:

   - Altamente representativo, se asigna a los factores con el valor del FQI más bajo,
   - Moderadamente representativo, se asigna a los factores con valores de FQI intermedios,
   - Pobremente representativo se asigna a factores con los valores más altos del FQI.

5. Criterio de límites. Se refiere a las condiciones específicas para determinar hasta qué punto se le asigna un criterio de calidad a un factor de emisión. Según la experiencia de la USEPA al generar factores de emisión, las siguientes ecuaciones determinan los límites de las zonas de calidad de los factores de emisión.

   Recuadro 52. Resumen de las ecuaciones que determinan las fronteras entre los diferentes niveles de calidad de los FE analizados con poblaciones de más de 15 fuentes y con 15 o menos, tomada de la USEPA.

Número de fuentes…	**Ecuaciones de frontera entre diferentes niveles de calidad**	
	Frontera entre pobre y moderadamente representativo	**Frontera entre moderada y altamente representativo**
Más de 15	FQI=0.5774 $N=30{,}000CTR^{-2}$	FQI=0.3015 $N=11{,}000CTR^{-2}$
15 o menos	FQI=1.0 $N=30{,}000CTR^{-2}$	FQI=0.5774 $N=30{,}000CTR^{-2}$

   El criterio es permitir el desarrollo de factores de emisión altamente representativos mediante pruebas muy bien documentadas, soportadas y verdaderamente representativas sin tener que cargar con un número excesivo de ellas.

Procedimiento

Los siguientes pasos resumen el cálculo específico y el proceso de caracterización de la información, llevados a cabo por la USEPA a través de WebFIRE para calcular o revisar un factor de emisión.

- Se agrupan las colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión por contaminante, actividad industrial (SCC) y tipo de dispositivo de control de emisiones. Los siguientes pasos se realizan por estos grupos (contaminante/SCC/Sistema de control).

- La colección de datos se somete al análisis de DLD y posteriormente al de valores fuera de patrón (outliners).

- La colección de datos se ordena en orden descendente por ITR como criterio primario y por valor como criterio secundario.

- Se calcula el CTR de cada combinación de datos potencialmente a incluir en el cálculo del factor de emisión. Por ejemplo, si la lista tiene 20 elementos (pruebas, valores medios provenientes de distintas empresas de la misma actividad industrial etc.) se calculan 19 CTR, empezando con los dos primeros datos, luego con los siguientes 3, luego con los siguientes 4, hasta incluir los 20. (el CTR del primero se puede hacer aunque no tiene mucho sentido para este análisis). La forma de calcular cada CTR es la siguiente:

$$CTR_n = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{ITR_i}\right)^2}{N}\right]^{-0.5}$$

  Donde CRT es el “Composite Test Rating” que asigna un valor de calidad al conjunto de datos analizados para ser usados en la generación de un factor de emisión. ITR es el “Individual Test Rating” que dice que tan bien documentado y soportado esta cada valor utilizado (que tan bueno es cada dato aportado por cada empresa del mismo SCC para el mismo contaminante) y “N” es el número de datos (“FE” individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado (se ve claramente en la lista de elementos ordenados, el elemento de ITR mayor tiene una N de 1, el segundo de 2 etc.).

- Ahora se calcula el FQI con cada CTR calculado previamente, esto indica que tan bueno es esa colección de datos para generar un FE mejor. La ecuación es la siguiente:

$$\text{FQI} = \frac{100}{(\text{CTR})\text{N}^{1/2}}$$

  Donde el CTR es el “Composite Test Rating” asociado a la lista conformada desde el elemento 1 (el de mayor ITR) hasta el correspondiente a ese CTR analizado. La “N” es el número de datos (“FE” individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado.

- El factor de emisión se calcula tomando en cuenta todos los datos que sirvieron para calcular el FQI más bajo. Esto incluye a todos aquellos datos con el ITR mayor al punto donde se obtuvo el FQI más bajo, que se localiza (de existir) antes de aquel (punto o dato) en donde FQI se incrementa de nuevo. Los valores que están ubicados posteriormente a esta inflexión no se toman en cuenta en el cálculo del factor de emisión. La USEPA tiene distinción entre colecciones de datos de 16 o más y 15 o menos ya que en la clasificación de actividades industriales (emisoras de contaminantes) existen algunas que tienen 15 o menos empresas que generan contaminantes.

Nota: Estos procedimientos estadísticos se pueden aplicar a distintos niveles, la USEPA los usa para obtener factores de emisión a partir de valores promedio (FE "locales" o particulares de una planta o empresa) de actividades industriales del mismo SCC, contaminante y sistema de control.

Procedimiento estadístico para determinar combinaciones de datos validas

Al hacer factores de emisión con frecuencia, se hace necesario revisar periódicamente los ya existentes para corregirlos o mejorarlos (si es necesario). Para ello es necesario determinar si una nueva colección de datos puede ser combinada con otra ya existente. Los procedimientos estadísticos aplicables se deben usar con cautela y estudiando caso por caso, principalmente para determinar con claridad si la nueva colección de datos corresponde al mismo tipo de emisiones, con las mismas unidades, controles, proceso productivo y condiciones de operación que la colección previa. Los procedimientos estadísticos por si solos no pueden hacer esta diferenciación que es crucial para obtener factores de emisión de calidad.

Cuando se determina que una colección de datos puede integrarse a otra, entonces ambas se integran para formar una colección mayor conocida como "pool". Los valores contenidos en un pool son preferidos sobre los individuales (de una sola colección de datos) ya que son más adecuados para estimar la varianza de la población original. En algunos casos un valor simple (como el promedio de una prueba de emisiones) se compara con otros valores. Bajo estas circunstancias, el valor simple debe de ajustarse a múltiples valores para tener suficientes datos para calcular la varianza.

La forma más simple de determinar si una colección nueva puede combinarse con una previa es mediante una prueba de "t de student". Siempre y cuando se haya determinado que las listas tienen las características adecuadas para ser combinadas. El procedimiento seguido por la USEPA es el siguiente.

- Conseguir toda la información de las pruebas de emisión, de ser posible, obtener los valores de las pruebas de las corridas individuales, no solo de la prueba (que usualmente es el promedio de 3 corridas diferentes) y usar los valores de las corridas para hacer la prueba. Si solo se tiene el valor de la prueba, este valor se usa 3 veces para representar el valor de cada corrida.

- Se hace la hipótesis nula (los promedios de las dos colecciones de datos son iguales) y la alterna (los promedios de las dos colecciones no son iguales).

- Se hace la prueba de la t de Student a las dos colecciones asumiendo varianzas diferentes. Para ello se busca la "$t_{crítica}$" con un valor de 0.2 de significancia (20% de riesgo de no incluir un dato válido) y según el numero de grados de libertad (número de valores o elementos de cada colección menos 1). Si el resultado de la prueba es mayor al valor crítico, se asume que las dos colecciones no tienen promedios iguales y por lo tanto no deben ser combinadas. En caso contrario ($t_{prueba} <= t_{crítica}$) entonces si se pueden combinar.

- Al formar la nueva colección de datos combinados (llamada ahora "pool") se pueden hacer los análisis de valores DLD y de valores fuera de patrón para prepararla para procesos posteriores.

ANEXO III

RESUMEN DE LA GENERACIÓN DE CONTAMINANTES EN EL SECTOR AUTOMOTRIZ

De la recopilación de información de procesos y operaciones conexas utilizadas en el sector automotriz, se obtiene el siguiente recuadro que resume la generación de contaminantes y su correspondiente emisión a diferentes medios.

Recuadro 53. Resumen de la generación de contaminantes, el medio al que se emiten y presencia de sustancias RETC, en la industria automotriz

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
OTROS PROCESOS PRESENTES EN LA INDUSTRIA METALMECÁNICA AUTOMOTRIZ				
Proceso de fundición y moldeo de hierro y acero				
Mezclado y molido de materiales para moldes	partículas			
Preparación de arenas	partículas, HCN, H_2S, NH_3, benceno, CAPC			H2S, HCN, benceno
Preparación de corazones y moldes	benceno, CAPC, NH_3, HCN			benceno
Secado	Gases de combustión[9]			
Curado de corazones y moldes	benceno, CAPC, NH_3, HCN			Benceno, HCN
Preparación de la carga (pre tratamiento piro metalúrgico de chatarra sucia)	Polvos, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn etc. NOx, SO_2, CO, dioxinas y furanos		Cenizas con residuos orgánicos y metales pesados	Ni, Cd, Pb, As, Cr, dioxinas y furanos
Fundición (varios tipos de hornos usados)	Cubilote: CO_2, CO, SO_2, NOx, partículas de CaO, FeO, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg, SiO_2, MnO, dioxinas, furanos, COVs, CAPC Arco eléctrico: CO2, CO, NOx, partículas, Ni, Cd, Pb, As, Cr, COVs, dioxinas y furanos Inducción: óxidos de metales,	Aguas de lavadores de gases con metales pesados, partículas.		Ni, Cd, Pb, As, Cr, Hg, dioxinas, furanos, CO_2,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	COVs, CAPC, Ni, Cd, Pb, As, Cr, dioxinas y furanos Reverbero: CO, CO_2, NOx, dioxinas, furanos, HCl, HF, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg, COVs			
Vaciado y enfriado	Polvos, gases con CO, HCN, NH_3, benceno, CAPC. Vapores de negros de fundición con Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn		Negros de fundición con metales como Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn	Ni, Cd, Pb, As, Cr, benceno
Desmolde, pulido y eliminación de sobrantes	Del molde COVs, CO, HCN, NH_3, Vapores de Fe y otros metales como Cr, Zn, Mo, Ti Pulido: partículas Eliminación de sobrantes: partículas, gases de soldadura (ver más adelante)		Eliminación de sobrantes: rebabas, virutas, residuos de corte	HCN, Cr
Otros				
Cortes de metales	CO, CO_2, NOx y partículas suspendidas de carbono y sílice, otros polvos, humos de metales como Fe, As, Pb, Cd, Zn, Al, Cr, Mn, Mb, Hg, Ni, Ti, entre otros, ozono, virutas, (pueden variar según el combustible usado)	Agua de corte, lavado y/o refrigeración con residuos de metales como los emitidos a la atmósfera , sobrantes, rebabas, grasas	sobrantes y rebabas	As, Pb, Cd, Cr, Hg, Ni, CO_2
Soldadura	CO_2, CO, NOx, O_3, humos metálicos con Cd, Cr, Mn, Zn, Hg,	Agua de, lavado y/o refrigeración con residuos de metales como los emitidos a		As, Pb, Cd, Cr, Hg, Ni, CO_2

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	Ni, Ti, V, Pb, Mb, Al, Fe, Sn, Be e In partículas de carbono, SiO_2 y en ocasiones de asbestos, F^-, Ar, He, acroleína	la atmósfera , sobrantes, rebabas, grasas		
Tratamientos térmicos	Desengrasado con solventes: COVs de glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas Venteo de hornos de tratamiento con partículas, CO, CO_2, NOx, SOx, benceno, CAPC, amoniaco, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg, HCN, dioxinas y furanos		Solventes usados como los mencionados con grasas y virutas	benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol CO_2, benceno, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Hg, HCN, dioxinas y furanos
Tratamientos termoquímicos	De la limpieza mecánica se emiten partículas Desengrasado con solventes: COVs de glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Gases residuales en general: con partículas, CO, CO_2, NOx, SOx, benceno, CAPC, amoniaco, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg, HCN, dioxinas, furanos.	Aguas de apagado con sales y metales pesados similares a los emitidos a la atmósfera		benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol CO_2, benceno, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Hg, HCN, dioxinas y furanos

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	Además en la cementación hay H_2, HC, CN. En la nitruración NH_3, H_2, CO			
FABRICACIÓN CÁMARAS Y LLANTAS				
Pesado de materiales	Polvos de materias primas.			
Mezclado	Polvos			
Ahulado, armado, vulcanizado	COVs de bifenilo, cloroformo, dibutil ftalato, estireno		Aceites lubricantes gastados	bifenilo, cloroformo, dibutil ftalato, estireno
Pintado	COVs de solventes usados como benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas		Residuos de pinturas con solventes (ver a la izquierda) con pigmentos a base de compuestos de metales como Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo), Fe, negro de humo.	Cd, Cr, Pb, benceno, 1,1,1-tricloroetano, fenol, tricloroetileno
FABRICACIÓN DE MOTORES AUTOMOTRICES DE GASOLINA Y DIESEL PARA VEHÍCULOS Y DE USO INDUSTRIAL				
Maquinado de piezas de metal	Partículas de metales	Residuos líquidos de aceites y grasas y agua con virutas de metal	Virutas y rebabas de metal, posiblemente incluyan aceites y grasas. Aceites lubricantes gastados (al menos de algunas máquinas)	
Ensamblado	COVs de solventes. Emisiones de soldadura (Ver arriba), de ser el caso		Residuos de grasas, estopas, trapos.	
FABRICACIÓN DE MAQUINARIA PESADA				
Pulido	Polvos y partículas			
Segundas operaciones y maquinado	Partículas de metales	Residuos líquidos de aceites y grasas y agua con virutas de metal	Virutas y rebabas de metal, posiblemente incluyan aceites y grasas. Aceites lubricantes gastados (al menos de algunas máquinas)	
El impacto ambiental de la operación de pintado se describió previamente en este recuadro (en la parte superior, al hablar del pintado de llantas).				
Nota: Las etapas de corte, tratamiento térmico y soldadura se explicaron previamente, la etapa de fosfatizado se puede ver en la guía de la industria química.				
FABRICACIÓN DE AUTOMÓVILES				

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
Troquelado de lámina	Polvos	Aceite de corte gastado con virutas (se pueden reciclar)	Virutas, rebabas. Aceites lubricantes gastados,	
Prensado			Recortes de metal Aceites lubricantes gastados	
De conformación del armazón, la colocación de los lados, formación y terminación de la caja, habrá emisiones propias de la soldadura descrita previamente. Los contaminantes generados en la aplicación del fosfatizado se pueden ver con detalle en la guía de la industria química.				
Recubrimiento protector y curado del mismo (antigravilla)	Polvos, aerosoles con pigmentos (metales), COVs de solventes. Gases de combustión[9] (secado indirecto)			
El impacto ambiental de la operación de pintado se describió previamente en este recuadro (en la parte superior, al hablar del pintado de llantas).				
Pulido	Partículas			
Montaje			Restos de grasa y aceite. Estopas y trapos contaminados con ellos.	
PRODUCCIÓN DE PARTES PARA EL SISTEMA DE TRANSMISIÓN, SUSPENSIÓN y FRENADO AUTOMOTRIZ				
Operaciones generales y comunes a los procesos de elaboración de diferentes piezas				
Maquinado	Partículas de metales	Residuos líquidos de aceites y grasas y agua con virutas de metal	Virutas y rebabas de metal, posiblemente incluyan aceites y grasas. Aceites lubricantes gastados (al menos de algunas máquinas)	
Limpieza posterior al maquinado		Efluentes de lavado con grasas, aceites, virutas.	Polvos, granalla o arenas usadas (se reciclan, se limpian).	
Inspección final			Piezas rechazadas	
Empacado y etiquetado			Desechos de empaque y embalaje	
El impacto ambiental de la operación de pintado se describió previamente en este recuadro (en la parte superior, al hablar del pintado de llantas).				
El impacto ambiental de las actividades, procesos u operaciones de fundición de hierro y acero, tratamientos térmicos, termoquímicos, corte y soldadura involucrados en los procesos anteriores (cada uno de forma particular, ver la descripción de los procesos productivos) se mencionó previamente. Los tratamientos químicos y electroquímicos de superficie están descritos en la guía de la industria química y el proceso de fundición de aluminio para formar elementos del sistema de frenado (como las campanas) es similar al de formación del monobloque del motor que se ve más abajo.				
PRODUCCIÓN DE OTRAS AUTOPARTES				
Fabricación de mono bloques para motores de combustión interna (Fundición de aluminio)				
Mezclado y molido de arenas	Partículas		Arenas desechadas	
Preparación de	HCN, H_2S		Impurezas metálicas	HCN, H_2S,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
arenas	(olores), NH_3, benceno y CAPC			benceno
Preparación de centros y moldes y curado	benceno, CAPC, NH_3, HCN Gases de combustión[9]		Residuos de arenas	HCN, H_2S, benceno
Precalentado de las camisas, vaciado y enfriado	CO, HCN, NH_3,: benceno, CAPC como derivados de antraceno, fenantreno y pirenos. Vapores de metales y de negros de fundición (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg)		Negros de fundición con residuos de metales como Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg	HCN, H_2S, benceno, As, Ni, Cd, Cr, Pb, Hg
Tratamientos térmicos	Partículas, CO, CO_2, NOx, SOx, amoniaco e benceno, CAPC como derivados del antraceno, fenantreno y pirenos) y metales pesados Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg. Además COVs de benceno, HCN, CAPC, NH_3		Residuos de la arena usada en el molde	CO_2, benceno, HCN, As, Ni, Cd, Cr, Pb, Hg
Desmolde	CAPC, CO, HCN, NH_3, benceno, vapores de metales (Al, Cu, Mn entre otros)			
Limpieza y eliminación de sobrantes, pulido	Partículas. Emisiones de soldadura. (vistas anteriormente)		Residuos de arenas usadas.	
Preparación de la carga (piro metalurgia, no siempre es necesaria)	CO_2, polvos, metales pesados como Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn entre otros, NOx, SO_2, CO, dioxinas y furanos		cenizas sólidas con residuos orgánicos de combustión y metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn entre otros)	CO_2, As, Ni, Cd, Pb, As, Cr, dioxinas y furanos
Fusión y refinado del aluminio	CO_2, CO, NOx, HCl, HF, dioxinas, furanos, partículas, metales pesados		Escorias y restos de fundición (sales, restos metálicos y de fundentes)	CO_2, benceno, As, Ni, Cd, Pb, As, Cr, dioxinas y furanos

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	(Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg), hidrocarburos no quemados (benceno, CAPC)			
Recuperación de aluminio de escorias	NH_3		Residuos sólidos con metales y sales (Fe, Ni, Mn, Cu)	Ni
Tratamiento de arena	Partículas		Arenas desechadas (residuos metálicos, arena degradada)	
Otros productos de hule				
Pesado de materiales	Partículas			
Mezclado				
Extrudido y vulcanizado	Partículas, COVs de materiales, (dibutil ftalato, estireno, 1,3 butadieno)		Residuos del material	dibutil ftalato, estireno, 1,3 butadieno
Recorte			Rebabas del material	
Lavado		Desechos líquidos con sólidos suspendidos y DQO		
Otras piezas de vidrio, utilizadas en la industria automotriz				
Preparación del vidrio a ser reciclado		Efluente de lavado del vidrio con grasas, aceites, partículas y metales pesados	Residuos sólidos de manejo especial por el volumen (basura orgánica, objetos metálicos, papeles, corchos, porcelana, botellas con líquido etc.)	Metales pesados
Preparación de la carga del horno	Polvos y partículas con los materiales seleccionados (Óxidos de Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Cu, Pb, Ti, Zn, nitritos, silicatos, carbonatos, otros compuestos de B, F, Pb, Al, Zr, Na, K y más. Refinantes de compuestos de As, Na, Sb, Ce, nitritos, óxidos, sulfatos, sulfitos, colorantes de óxidos de Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Cu, Se, Au, Ag y más		Residuos sólidos de los materiales utilizados (descritos a la izquierda)	Ni, Cr, Pb, As

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
Fusión y refinado	Partículas con compuestos de As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Zr, Hg, Ti, Se, V, B. CO2, CO, NOx, SOx, HF, HCl, HF, fluoruros.	Purgas con Ce, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Zr, Hg, Ti, Se, V y B	Escorias retiradas con compuestos de Ce, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Hg, Se, V Crisoles dañados, ladrillos refractarios ambos con residuos de vidrio, hollín y restos de material fundido (compuestos de metales pesados como en las escorias).	CO2, As, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg
Fabricación de vidrio plano, liso y labrado	Vapores de Sn, HCl, HF	Residuos líquidos con grasas, aceites lubricantes y otros aceites		
Recocido de vidrio	Gases de combustión[9]			
Corte y maquinado	Partículas		Residuos sólidos de vidrio	
Templado y curveado	Gases de combustión[9]			
Reforzado térmico	Gases de combustión[9]			
Endurecimiento químico	Gases de combustión[9]			
Pulido químico	Vapores de HCl Gases de combustión[9]			
Bombardeo con iones	Nada			
Laminado	COVs de solventes (1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, benceno). Gases de combustión			1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, benceno
El impacto ambiental de la operación de pintado se describió previamente en este recuadro (en la parte superior, al hablar del pintado de llantas).				
Fabricación de espejos	COVs (1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, benceno N_2O Gases de combustión[9] COVs del solvente de la	Agua con sales, grasas, residuos de solventes, partículas, metales pesados. Aguas con restos de vidrio, sales. Corriente de reacción con Na_2SO_4 Corriente con restos de Cu. Residuos de pintura Residuos líquidos	Residuos de vidrio, CeO_2 Residuos de Cu(OH) de la reacción Residuos de pintura Piezas rechazadas, recortes de espejo. Desechos de empaque y embalaje	1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, benceno, N_2O

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	pintura	ácidos		
Fabricación de fibra de vidrio	Vapores de HF, HCl. Gases de combustión Vapores de solventes utilizados en el cardado.		Restos de vidrio	
Piezas de vidrio hechas por pultrusión	COVs de resinas y solventes usados (escasos)		Restos del material, resinas, aprestos, catalizadores, endurecedores entre otros	
Moldeo por aspersión de autopartes hechas con fibra de vidrio	COVs fenol, formaldehido Gases de combustión. COVs de solventes usados como benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas Partículas		Esponjas, telas, recipientes contaminados con restos de resinas con de fenol, formaldehido Aceites lubricantes gastados. Rebabas, restos de material retirado (fibras de refuerzo, vidrio, carbono etc.), piezas rechazadas. Residuos de pinturas con solventes (ver a la izquierda) y pigmentos con Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo), Fe, negro de humo.	Fenol formaldehido. Cd, Cr, Pb, benceno, 1,1,1-tricloroetano, fenol, tricloroetileno
Fabricación de partes plásticas				
Formado			Residuos del material	
Detallado	Partículas		Recortes de la pieza	
Inspección			Piezas rechazadas	
Desengrase	COVs glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas	Restos de solventes con virutas y grasas de la pieza		benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol
Aplicación de la película adherente	COVs de sustancias usadas Gases de combustión			
El impacto ambiental de la operación de pintado se describió previamente en este recuadro (en la parte				

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
superior, al hablar del pintado de llantas).				
Fabricación de autopartes que contiene asbesto				
Desembolsado	Partículas de asbesto		Residuos de asbesto en bolsas, contenedores	Asbestos
Desfibrado	Particulas de asbesto y fibra de vidrio			
Preparación de la mezcla, prefornado y prensa caliente	Partículas de asbesto y fibra de vidrio. COVs de solventes como fenol, anilina, formaldehido, acrilonitrilo, thiner metano, hexano, naftas	Restos de resinas en aguas de limpieza con compuestos que las conforman (ver a la derecha)	Residuos de resinas con fenol, anilina, formaldehido, acrilonitrilo, thiner metano, hexano, naftas, cianuros	Asbestos, fenol, anilina, formaldehido, cianuros, acrilonitrilo
Extrusión	COVs de solventes como fenol, anilina, formaldehido, acrilonitrilo, thiner metano, hexano, naftas	Restos de resinas en aguas de limpieza con compuestos que las conforman (ver a la derecha)	Residuos de resinas con fenol, anilina, formaldehido, acrilonitrilo, thiner metano, hexano, naftas, cianuros	fenol, anilina, formaldehido, cianuros, acrilonitrilo
Corte, taladrado, esmerilado y acabado	Polvos (con asbestos)			Asbestos
PRODUCCIÓN DE MOTOCICLETAS				
Secuencia de partes metálicas				
Troquelado de lámina pág. 106		Aceite gastado de corte	Rebabas. Aceites lubricantes gastados	
Pesado y doblado			Recortes de lámina y tubos	
Revisión de partes			Piezas rechazadas	
Revisión de soldadura			Partes rechazadas	
Los contaminantes de las etapas de soldadura y fosfatizado se describieron previamente				
Secuencia de partes de plástico				
Desengrase	glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, cloruro de etileno, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas	Enjuague con restos de solventes utilizados	Solventes usados con restos de virutas, grasas y otras impurezas. (usualmente se reciclan) Lodos de limpieza de solventes	benceno, 1,1,1-tricloroetano, cloruro de etileno, tricloroetileno y fenol
Aplicación de película de tensoactivos		Residuos líquidos con DQO		

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
Secado	Gases de combustión[9]			
El impacto ambiental de la operación de pintado se describió previamente en este recuadro (en la parte superior, al hablar del pintado de llantas).				
Lijado y acabado	partículas		Residuos de ceras	
Secuencia de armado				
Secuencia de montaje			contaminados con grasas y aceites	
SERVICIOS AUXILIARES				
Granjas de tanques de almacenamiento	COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Transporte de compuestos orgánicos y otros	COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Vehículos de carga y transporte usados	Gases de combustión. [9] Dioxinas y furanos	Fugas, líquidos de frenos		CO_2[9], dioxinas y furanos
Planta desmineralizadora de agua			Lodos de desmineralizado (sales, metales pesados, otras impurezas)	
PTAR	CH_4, N_2O, CO_2	Descargas de agua tratada (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, DQO, CN partículas)	Lodos de tratamiento (con contaminantes similares a los encontrados en el agua)	CH_4, N_2O, CO_2 As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, CN^-
Calderas y equipos de[9] combustión	Gases de combustión según el combustible usado[9], dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.	Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos
Planta auxiliar de energía eléctrica[9]	Gases de combustión según el combustible usado. SF_6, , dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.	Equipo eléctrico de desecho (BPC[10]) Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	SF_6[10], BPC[10] CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
Mantenimiento[11]	Gases de combustión[9], de soldadura (CO_2, CO, NOx, O_3, humos metálicos que pueden incluir metales como Cd, Cr, Mn, Zn, Hg, Ni, Ti, V, Pb, Mb, Al, Fe, Sn, Be e In, partículas de C. SiO_2, asbestos. F^-, Ar, He acroleína)	Aguas de desecho (DQO, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, partículas. Otros contaminantes según el caso)	Residuos de materias primas, insumos, productos, subproductos, (varía mucho según el caso) grasas, aceites, dioxinas y furanos) Material contaminado con diversas sustancias. Equipos contaminados de diversa índole (BPC, asbestos, etc.)	CO_2, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, asbestos, dioxinas y furanos, BPC (entre otros según aplique)
Servicios generales		Aguas municipales (DQO)	Residuos sólidos municipales	
Sistema contra incendios	Gases de combustión de motores de bombas	Fugas, derrames de agua contra incendio con aceites, grasas	Lubricantes de motores, líquidos de baterías	
Torres de enfriamiento (de agua)	COVs	Fugas y purgas de agua de enfriamiento con contaminantes e insumos usados	Lodos filtrados (Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, hidracina[13], anilina[13], DQO)	Anilina[13], hidracina[13]
Motores de compresores y bombas	Gases de combustión según el combustible utilizado[9]	Fugas de aceites, lubricantes, refrigerantes	Aceites lubricantes e hidráulicos gastados (RP)	CO_2[9]

Notas generales.

1.- El impacto ambiental de los que los contaminantes mostrados aquí, se obtuvo a partir de las referencias utilizadas como fuente de información. En la descripción del proceso se dan mayores detalles sobre el proceso y el impacto que genera. Si el lector desea más información, puede consultar las referencias.

2.- La información aquí mostrada es representativa del sector y no exhaustiva, ya no se pudo obtener la información de (absolutamente) todos los procesos, variaciones, sistemas de control de emisiones, productos, tecnologías, técnicas ni contaminantes generados por todo el universo de industrias del sector, así como tampoco lo hacen las referencias que sirvieron de fuente a este documento (y ellas así lo aclaran también). Tampoco sustituye a la información que cada empresa, planta o unidad productiva tenga sobre sí mismo, solo pretende ayudar a disminuir los errores de llenado de la COA y aumentar la calidad de la información vertida en ella.

3.- Los contaminantes presentados en esta tabla se pueden emitir en cantidades variables según las características particulares del proceso y sistemas de control de emisiones instalados, en el resumen de los procesos del sector se dan más detalles.

4.- Los contaminantes mostrados aquí son generados por el proceso y operaciones conexas en operación normal, los contaminantes generados por equipos de combustión en donde los gases de combustión no tocan al proceso y solo dependen del tipo de combustible usado (principalmente al menos) se muestran en el recuadro siguiente.

6.- Para aquellos establecimientos que por alguna razón o mejora hayan eliminado la emisión de un contaminante importante (como uno en la lista RETC), se sugiere que incluyan la información de la mejora y hagan algún comentario al respecto en el programa de reporte de la COA.

7.- Por lo general, los lodos de tratamiento de aguas de un proceso, contienen los contaminantes encontrados en las descargas de agua de éste. Si se mencionan como residuos peligrosos es para resaltar alguna característica importante.

8.- En instalaciones que manejan sustancias hidrocarburos, solventes o alguna otra sustancia volátil, es muy probable que haya emisiones fugitivas de algún tipo y en algún grado, dependiendo de las características de dichos fluidos, condiciones de operación y particularidades de la planta o unidad de proceso.

9.- Para equipos de combustión en donde los gases generados no entren en contacto directo con las corrientes y materiales del proceso, el siguiente recuadro muestra la especiación de contaminantes presentes. Para la estimación de gases de efecto invernadero, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión del IPCC, en el anexo I

de esta guía (y publicaciones oficiales del IPCC). Para otros contaminantes se pueden usar otras fuentes, como el AP-42 sección I y III

10.- Los BPC están prohibidos en México, actualmente muchas empresas ya los han sustituido. El SF_6 se usa en equipos de alto voltaje principalmente como dieléctrico, no todas las instalaciones lo contienen.

11.- El servicio de mantenimiento puede generar además, los contaminantes propios de la industria a la que pertenezca.

12.- Los contaminantes e impacto ambiental de las operaciones de tratamientos químicos y electroquímicos superficiales se ven en la guía del sector químico ya que esta información aplica para el sector automotriz, metalúrgico y químico y es relativamente grande.

13.- La hidracina, usada como agente anti corrosión (en agua de calderas por ejemplo), ha sido sustituida en muchas empresas por algún derivado menos contaminante. El uso de anilina también ha disminuido por la misma razón, todavía no hay certeza de que su uso haya sido erradicado totalmente.

Recuadro 54. Especiación de contaminantes, emitidos por el uso de diferentes combustibles. Con información de (USEPA, 2005) y (ATSDR, 2007)

Combustible	Estado de agregación	Contaminantes generados
Carbón	Sólido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acetileno, etano, m-xileno, p-xileno, hexano, propano, propeno, acetileno, n-butano, buteno, isobutano, n-pentano, isopentano, metilciclopentano, **benceno**, tolueno, etilbenceno, o-xileno), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Carbón en suspensión	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (parafinas C7-C16, **metano**, etano, n-pentano**), arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo pesado	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acroleína[1], **metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo ligero	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona)
Diesel	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**formaldehido**, n-butano, hexano, n-pentano, isobutano, isómeros de pentano, isómeros de hexano, isómeros de heptano, isómeros de octano, propano y heptano) **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Gas de horno de coque	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, etano, etileno, propeno, acetileno, **benceno**)
Gas natural	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, n-butano, isómeros de pentano, **formaldehido**, n-pentano, propano, **benceno**, tolueno, ciclohexano, isómeros de hexano)
Gas de refinería	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (n-butano, etano, propano, n-butano, propeno, **formaldehido**, **metano**, isobutano)

1.- LA acroleína se puede generar en procesos de combustión diversos (ATSDR, 2007)

2.- Las especies resaltadas en letras “negritas” son RETC

3.- El término “NOx” se emplea para denominar todos los compuestos formados por reacción del oxígeno (O_2) con el nitrógeno (N_2). Entre ellos se encuentran el NO, NO_2, N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 y N_2O_5, pero sólo el bióxido de nitrógeno (NO_2) y óxido nitroso (N_2O), están incluidos en el listado RETC. Las emisiones de NOx provenientes de la combustión son principalmente en forma de NO y NO_2 (Calveras, 2006). Sin embargo la proporción entre ellos varía ampliamente entre 3 y 25% de NO_2; como regla general, se supone que el 3% de los NOx emitidos de calderas corresponde a NO_2 (INE-SEMARNAT, 2005), o bien que el 5% en procesos de combustión (USEPA, 2008).

Cuando en el texto se haga la referencia “gases de combustión que dependen del combustible utilizado”, la composición de estos se puede consultar aquí.

ÁREAS DE OPORTUNIDAD PARA EL DESEMPEÑO AMBIENTAL DEL SECTOR AUTOMOTRIZ

A partir del conocimiento de los procesos productivos llevados a cabo en este sector industrial y del esfuerzo (investigación, desarrollo, organización, inversión etc.) de mejorar el desempeño productivo y ambiental de este sector industrial. La Unión Europea ha desarrollado una serie de Mejores Técnicas Disponibles (MTD) para

mejorar las áreas de oportunidad existentes publicadas en los “Documentos de Referencia para las Mejores Técnicas Disponibles, conocidos como “BREF” para diversos sectores industriales, entre ellos el presente.

La colección de MTD presentadas no son exhaustivas (por la extensión del sector, avance continuo de la tecnología, etc.) y es posible (o probable) que el experto y/o industrial esté familiarizado con ellas e incluso, tenga un conocimiento más profundo de ellas y/o de MTD adicionales y/o de aquellas de las anteriores que puede aplicar en su sitio y el costo/beneficio concreto que éstas representan. Esta parte del presente documento no pretende ofender, aburrir o señalar a nadie, solo contribuir a que la COA sea un instrumento más confiable para hacer un inventario de emisiones al medio ambiente y para mejorar el desempeño ambiental general y productivo de paso de la industria. A continuación se presenta un resumen de las que aplican a los procesos descritos en este documento.

TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS SUPERFICIALES

La industria de recubrimientos mediante tratamientos químicos y electroquímicos es una parte del sector químico que está íntimamente relacionada con la industria metalúrgica, metalmecánica y de plásticos ya que muchos productos de metal y plástico requieren mejorar sus propiedades para poder integrarse a productos actuales (por ejemplo, carros). La descripción de las aéreas de oportunidad de desempeño ambiental y las MTD generales para estas actividades se ven en la guía de la industria química.

ÁREAS DE ALMACENAMIENTO INDUSTRIAL

Estos lugares, son de gran relevancia en prácticamente todas las industrias, ya que siempre es necesario almacenar materias primas, insumos, reactivos, producto intermedio y/o producto final. Cada industria maneja materiales diferentes en cantidades diferentes, por lo tanto, sus almacenes tienen características y necesidades diferentes por lo que se tienen diferentes. Las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) que se pueden aplican, en general, a estas instalaciones para evitar accidentes, manejar adecuadamente los materiales y evitar emisiones de contaminantes en el área son las siguientes.

Implementar sistemas de almacenamiento de líquidos que cuente con cámaras o recintos impermeables y con capacidad para contener al menos el volumen del tanque mayor. Además de poder contener y manejar las fugas de los tanques y sistemas de suministro.

El ácido sulfúrico y otras sustancias reactivas deben almacenarse en tanques de doble pared o en cámaras químicamente resistentes a sus efectos de la misma capacidad. La bodega debe de contar con sistemas de detección de fugas y alarmas. Si existe riesgo de infiltración de agua y la naturaleza de la sustancia guardada exige que ésta no se infiltre, la bodega debe de ser impermeabilizada adecuadamente.

Los puntos de suministro se deben incluir en la bodega o almacén en un área especialmente diseñada para manejar derrames. Los gases desplazados se deben capturar y devolver los gases al vehículo de suministro para reducir los COVs. El uso de sistemas de cierre automático es una alternativa que se debe estudiar en cada caso.

Los materiales incompatibles (como oxidantes y sustancias orgánicas) se deben separar y de ser necesario, usar gases inertes en las zonas de almacenamiento.

Los sistemas de control y tratamiento de emisiones deben de ser capaces de manejar efluentes que contengan los insumos y materias primas almacenadas y usadas en el proceso.

Los equipos de transporte de insumos como cintas transportadoras y ductos se deben de situar por arriba del nivel del suelo para que las fugas se puedan detectar rápidamente y atenderse con de forma efectiva. Si se usan tuberías o sistemas de conducción subterráneos, se debe de tener bien identificado por donde pasan y marcarse en las áreas y usar métodos de excavación seguros cuando sea necesario hacer estas operaciones.

Utilizar depósitos y recipientes bien diseñados, construidos y robustos para almacenar gases a presión con sistemas de control adecuados para evitar rupturas y fugas. Monitorear las concentraciones de gases en zonas confinadas y cerca de los tanques de almacenamiento para detectar situaciones de riesgo y actuar en consecuencia.

De ser necesario, implementar sistemas herméticos de suministro, almacenamiento (como los silos) y distribución de materiales particulados. El uso de naves o edificios completamente cerrados es una alternativa para no tener que usar filtros especiales.

Los sólidos que no son susceptibles de generar partículas suspendidas en el aire y que son insolubles, se pueden almacenar en áreas herméticas con sistemas de desagüe y captura de éstas.

Las virutas y otros materiales aceites se deben almacenar en lugares cubiertos para evitar que los aceites contaminen el agua de lluvia o de alguna otra fuente.

Planificar el transporte de materias primas para minimizar el transporte de polvo hacia adentro de las instalaciones de producción. El agua de lluvia que arrastre los polvos depositados de este tipo se debe de recolectar y tratar antes de desecharse, de ser posible reciclar esta agua.

Contar con sistemas de lavado de las ruedas y carrocería de los vehículos de transporte de materiales según las condiciones particulares del sitio. La planeación de campañas de limpieza de carreteras es otra opción a considerar.

Adoptar sistemas de control de inventarios y de inspección de las instalaciones de almacenamiento para prevenir derrames y detectar fugas.

Implementar sistemas de muestreo y análisis para determinar la calidad de la materia prima y determinar el método de proceso (de ser posible) o al menos ajustar el existente. Estos sistemas deben de tener el mismo estándar de calidad que los correspondientes al manejo y almacenamiento de materiales.

Las áreas de almacenamiento para sustancias de carácter químico reductor, como el carbón, coque, virutas de madera deben de vigilarse para evitar incendios causados por la ignición espontánea de estos materiales.

EQUIPOS DE COMBUSTIÓN (PARA GENERACIÓN DE CALOR, VAPOR Y/O ELECTRICIDAD)

Dentro de la industria en general, la fuente de energía más utilizada son los equipos de combustión[1], los cuales usan algún tipo de combustible para generar energía térmica y/o energía eléctrica para poner en función los equipos y maquinaria necesaria para hacer funcionar los procesos productivos. De forma general, las áreas de oportunidad de desempeño ambiental para esta parte de la industria son en general:

1. Eficiencia y optimización general de la unidad o planta de combustión,
2. Emisiones a la atmósfera,
3. Emisiones al agua,
4. Desechos sólidos.

Para mejorar disminuir las emisiones de todo tipo, utilizar menos combustibles y aprovechar mejor la energía, la MTD general es tomar todas las medidas necesarias para que el proceso sea eficiente y seguro, éstas medidas dependen del tipo de combustible usado (sólido, líquido o gaseoso), la tecnología utilizada y las particularidades de la instalación.

Para reducir las emisiones a la atmósfera, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Cambio de combustible, por otros con menos impurezas (azufre, metales pesados, etc.).

2. Si es posible, usar combustibles gaseosos como primera opción o líquidos si la anterior no es práctica o factible, en vez de combustibles sólidos.

3. Modificaciones al proceso de combustión como el cambio de capacidad, de quemadores, a los interiores de los hornos, al sistema de aire y combustible (reciclo de gases de desecho, premezclado, molienda fina, gasificación, secado, uso de aditivos.

4. Uso de equipos de control de emisiones de partículas como precipitadores electrostáticos (secos, húmedos, de zona caliente, de zona fría), filtros de telas (de tipo interior-exterior y viceversa, con flujo de aire reversible, de pulso, de chorro, de distintos materiales como nomex, fibra de vidrio, teflón, rayón etc.) lavadores húmedos de tipo venturi, de lecho movible, combinados, entre otros.

5. Utilizar medidas primarias de desulfuración como absorbentes como CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ en el lecho fluidizado de combustión para combustibles sólidos.

6. Utilizar medidas secundarias de desulfuración como procesos regenerativos, húmedos (Wellman-Lord), secos (carbón activado), no regenerativos secos (inyección de absorbentes), semisecos (absorción mediante rociado-secado), húmedos (lavado con H_2O_2, álcalis, NH_3, NaOH, cal).

7. Para reducir la emisión de NOx las medidas primarias a aplicar son la reducción del exceso de aire, recirculación de gases de desecho, precalentamiento de aire reducido, instalar quemadores de bajos NOx, creación de zonas divididas de combustión (una con poco oxígeno y otra con exceso) inyección de combustible en etapas (requemado de combustible).

8. Para reducir la emisión de NOX, las medidas secundarias incluyen sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) y no selectiva (NSCR).

9. Para la reducción de emisiones de SOx y NOx al mismo tiempo existen alternativas como el uso de sistemas de absorción y regeneración (proceso con carbón activado, proceso NOXSO, proceso con CuO, proceso con ZnO, los dos últimos en desarrollo), procesos catalíticos gas/sólidos (SNOX, DESONOX, SNRB, FGC, CFC entre otros), irradiación de haz de electrones, inyección de álcalis, lavadores húmedos con aditivos especiales (Fe^{+2}, EDTA, fósforo amarillo para SOx, ClO_2, O_3 para NOx/SOx, NaClO para Hg aunque el costo puede ser un impedimento).

10. Las técnicas de remoción de SOx y de control de partículas también ayudan a disminuir la emisión de metales a la atmósfera.

11. Utilizar filtros de carbón o coque para eliminar metales pesados como Cd, Hg y Pb de los gases de salida. Adsorbentes con azufre impregnado para vapores de Hg, filtros de selenio para Hg.

12. La limpieza del carbón a quemar ayuda a minimizar mucho las emisiones de Hg (y de otros contaminantes como SOX, cenizas.

13. Un nivel bajo de emisiones de hidrocarburos y CO se logra mediante un control adecuado del proceso de combustión. (temperatura de flama, tiempo de residencia, tasa aire/combustible, variabilidad en la calidad del combustible, cargas parciales, malfuncionamiento del quemador entre otras).

14. Para reducir la emisión de halógenos (HCl, HF) los sistemas de reducción de emisiones de partículas, SOx y NOx también sirven.

15. Además de una unidad o planta adecuadamente instalada, operada e integrada energéticamente para optimizar el uso del combustible y aprovechar la energía generada. Para reducir las emisiones de CO_2 en los gases de cola actualmente existen varias opciones que todavía no se aplican en grandes sitios de combustión y que podrían ser MTD en algún tiempo, como técnicas de absorción, criogénicas, separación por medio de membranas, técnica de Carnot, disposición de CO_2 subterránea o en el océano (captura, enriquecimiento, compresión, inyección o licuefacción etc.).

Para reducir las emisiones de contaminantes en descargas de agua, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Buen diseño de sistemas de drenaje, mediante gravedad tanto como sea posible.

2. Separar las corrientes de agua a tratar (agua de las unidades de desulfuración de los gases de desecho y otros sistemas húmedos de control de emisiones, de los circuitos de enfriamiento, efluentes de regeneración plantas de desmineralización, descargas de generadores de vapor de tambor, del ciclo de vapor-agua de manejo de cenizas y escorias, efluentes de limpieza y de conservación de calentadores, efluentes aceitosos de la eliminación de agua de combustóleos, área de transformadores, turbinas), agua de lluvia, de contraincendios colectada y agua de servicios sanitarios.

3. Implementar la combinación de técnicas como filtración, corrección y/o neutralización de pH, coagulación/floculación/precipitación, sedimentación/filtración/flotación, separación de agua/aceite, tratamientos biológicos que mejor responda a las características de los efluentes generados, también tomar en cuenta las necesidades del resto del proceso en el diseño (aunque muchas veces se pueden instalar PTAR diferentes para lidiar con corrientes muy cargadas o difíciles de tratar como las que pueden generarse en la industria química). El uso de un contratista externo para estas aguas es una opción siempre y cuando se haga adecuadamente.

4. Reutilizar y reciclar la mayor cantidad de agua posible para minimizar el consumo de este insumo, atendiendo a la calidad necesaria para cada etapa.

Para reducir la generación de desechos sólidos y manejarlos adecuadamente, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Algunos sólidos generados en la instalación (como materia orgánica colectada en la toma de agua de enfriamiento) puede usarse como combustible o se puede hacer composta para mejorar la calidad del suelo.

2. Los lodos de las unidades de desulfuración de gases de desecho posiblemente se puedan reutilizar como agentes en dicha unidad por su contenido en calcio o usarse en plantas de carbón para mejorar el comportamiento de las cenizas fundidas. Por el contenido de yeso en estos lodos, se pueden utilizar en la fabricación de cemento, siempre que no afecten su calidad. Los lodos que no sean adecuados para estos usos se desechan en vertedero.

3. Los lodos de tratamiento de aguas crudas, se pueden descarbonizar y usar para aplicaciones en donde el carbonato de calcio es útil (manejo de cenizas, desulfurar gases, fertilizantes).

4. Otros residuos de la desulfuración como el yeso y los sulfatos de amonio se pueden utilizar como ingredientes de fertilizantes, preferentemente como aditivos puntuales en donde son necesitados (no esparcir en forma no controlada). También se puede generar ácido sulfúrico o azufre. Otro uso es como relleno en minas. (valorar la presencia de metales pesados y otras impurezas para los usos posibles mencionados o algún otro que sea factible).

5. Los residuos de la remoción de cenizas de los gases de desecho y escorias de los fondos húmedos y secos de los hornos pueden usarse en la industria de minerales (cemento, concreto, construcción de caminos, mortero, ladrillos, bloques, pavimentado entre otros).

6. Las cenizas de lignito se usan como estabilizador libre de lixiviados mezclado con aguas de desecho para unidades de desulfuración, en operaciones de recuperación y recubrimiento de superficies y en la manufactura de cemento (con cierta calidad), algunas plantas de combustión de lecho fluidizado la utilizan también.

La presencia de elementos radioactivos en minerales de carbón, es un asunto que puede impactar de manera negativa a la salud de los trabajadores más que al medio ambiente en general. En la actualidad, la conciencia de este hecho ha llevado a múltiples esfuerzos de las compañías que lo explotan para detectar la presencia de estos elementos incluso antes de la fase de explotación y a implementar medidas para proteger a los trabajadores y separarlos lo más posible para evitar que lleguen al equipo de combustión.

Nota 1: En estos equipos los gases de combustión no se ponen en contacto con los materiales del proceso y sus emisiones dependen principalmente del combustible utilizado (como calentadores, secadores indirectos, generadores de vapor, calderas, algunos tipos de hornos entre otros).

FUNDICIÓN DE ALUMINIO

El Aluminio es un metal que se procesa y maneja desde hace poco tiempo en la civilización humana, se empezó a fundir hace aproximadamente un siglo, actualmente tiene gran importancia debido a sus propiedades ya que es ligero, buen

conductor de la electricidad y al estar expuesto a la atmósfera forma una capa de oxido en su superficie que lo protege de una mayor corrosión. Se utiliza principalmente en la industria metal mecánica (automotriz y aeronáutica sobre todo), de construcción, de envasado, sistemas de producción y distribución de electricidad, de electrodomésticos y agrícola. También se utiliza en la industria metalúrgica para obtener otros metales. La industria de este metal es la más reciente y la mayor de las correspondientes a metales no férreos.

En la industria automotriz es un material tan importante que las grandes empresas que hacen vehículos prefieren tener sus propias plantas de fundición para hacer piezas fundamentales. El aluminio usado en estas instalaciones es comprado a empresas metalúrgicas y/o de reciclo, llega a la fundición con características que lo hacen más fácil de procesar, es decir, llega con una composición optima, incluso con la aleación ya hecha o con una que sirve de base, limpio por lo que no hay necesidad de procesos piro metalúrgicos, hidro metalúrgicos etc. para eliminar contaminantes (grasas, aceites, otros residuos) etc. Si alguna empresa de este sector recicla aluminio directamente (recolecta chatarra, la limpia, prepara y la funde), esta información también le va a servir.

La principal área de oportunidad de desempeño ambiental de la fundición de aluminio es el uso eficiente de energía, aspecto que va muy ligado a la generación de contaminantes y que atañe principalmente al horno usado. Las MTD que se tienen para aprovechar esta área de oportunidad son las siguientes y aunque van enfocadas al aluminio secundario, podrían ser útiles para las fundiciones del sector automotriz.

MTD para la selección del horno, operación y minimización de emisiones del proceso (aluminio secundario)

Actualmente, el detalle de la configuración de una planta de aluminio secundario puede variar según el tipo de chatarra que se use como materia prima y la tecnología utilizada.

En general se consideran como MTD el uso de horno de reverbero, rotatorio basculante, rotatorio, de inducción y horno “meltower” siempre y cuando se diseñen, equipen, operen, reciban mantenimiento efectivo y se carguen con la materia prima más adecuada para ellos. El siguiente recuadro resume los hornos considerados como MTD para producir aluminio secundario y da información básica sobre ellos

Recuadro 55. Hornos considerados como MTD para la producción de aluminio secundario. Con información de (BREF, 2005)

Horno	Captura de vapores	Ventajas	Desventajas	Notas
De reverbero	Sistema semi cerrado	Gran capacidad de carga de metal	Es poco eficiente, restricciones en el tipo de alimentación	Puede utilizar sistemas de alimentación de carro cerrado

Horno	Captura de vapores	Ventajas	Desventajas	Notas
De reverbero con pozo lateral/pozo de carga	Sistema semi cerrado	El poso de carga permite una recuperación efectiva del material. Tiene un amplio intervalo de materiales de alimentación	La eficiencia térmica es relativamente baja	Usa sistemas de alimentación de carro cerrado
rotatorio	Sistema semi cerrado	Prácticamente no tiene restricciones respecto a las condiciones o materiales de carga y tiene buena eficiencia térmica	Alto nivel de escoria salina	Extracción de vapores focalizada
Rotatorio basculante	Sistema semi cerrado	Efectivo para materiales de baja calidad. Puede tratar escorias superficiales. Buena eficiencia térmica	La capacidad de proceso es limitada	Consumo mínimo de fundente salino
De inducción	Abierta, con campana de extracción	No genera gases de combustión (al menos en sitio)	Trabaja generalmente con material limpio, tiene una capacidad relativamente baja	Muy útil en instalaciones como las encontradas en la industria automotriz
Meltower (horno de cuba)	Sistema semi cerrado	Precalentamiento de la carga		Para materiales limpios

Además se consideran las siguientes MTD

- En lo posible, seleccionar el material adecuado según el tipo de horno que se tenga y enviar otros materiales a instalaciones con equipos adecuados. Evitar el uso de sal mientras sea posible o práctico hacerlo, recuperar la mayor cantidad de subproductos.

- Utilizar sistemas de cargas cerrados de ser posible (como los de carro de carga cerrado).

- Implementar cabinas, campanas y sistemas de extracción de humos y vapores para capturar las emisiones fugitivas (mientras se pueda hacer y sea práctico).

- Si se usa chatarra directamente, eliminar el aceite y otros compuestos orgánicos de las virutas mediante centrifugado, secado o algún otro método antes de la fusión de la chatarra si el horno no está diseñado o equipado para lidiar con esta carga y sus efectos.

- Implementar sistemas de poscombustión para eliminar compuestos orgánicos de los gases de desecho, como dioxinas y furanos.

- Inyección de carbón activado y/o cal para reducir la concentración de gases ácidos, compuestos orgánicos, dioxinas y furanos.

- Recuperación de calor (si es posible hacerlo).

- Uso de filtros de tela o de cerámica para capturar polvos.

Otras MTD para otras etapas en la producción de aluminio

- En el refinado de aluminio el uso de mezclas de cloruro y Ar/N_2 o de fundente salino (AlF_3) son la opción recomendada.

- Para el tratamiento de escorias, utilizar atmósfera inerte y enfriar en bidón hermético o prensa para escorias.

- Capturar y tratar los gases y vapores con filtros de tela, emanados de la etapa de retención y desgasado del metal caliente.

- Se tiene poca información sobre la formación de dioxinas y furanos durante el refinado y moldeo, cualquier investigación o experiencia que aporte información al respecto es muy valiosa.

ANEXO IV

REGULACIONES Y NORMAS APLICABLES

Como se ha podido observar. El sector automotriz incluye materiales provenientes de muchos procesos industriales y procesos de manufactura que también tienen que ver con otros sectores (químico y metalúrgico principalmente), sin embargo, en México, las normas existentes para regularlo son pocas. En el recuadro siguiente se muestra el nombre de las normas, el campo de aplicación, los parámetros normados y las observaciones pertinentes de las normas que regulan la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Recuadro 56. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector automotriz para emisiones de contaminantes a la atmósfera

Norma	Campo de aplicación	Parámetros normados	Unidad	Observaciones
NOM-085-SEMARNAT-2011	Fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles	Partículas (PST)	mg/m^3	- Los LMP se establecen de acuerdo con la zona geográfica, la capacidad térmica y el tipo de combustible - La medición y análisis de las emisiones se realiza con la frecuencia y método indicado en la Tabla 6 de la norma - A 25°C, 760 mm de Hg, corregidos al 5% O_2 y base seca cuando se refieren en concentraciones
		Bióxido de azufre (SO_2)	ppm_V	
		Óxidos de nitrógeno (NO_x)		
		Monóxido de carbono (CO)	ppm_v	
		Densidad de humo	Número de mancha u opacidad	
NOM-043-SEMARNAT-1993	Emisión de partículas de fuentes fijas	Partículas	mg/m^3	- El LMP se define en función del flujo de gases y de la zona del país
NOM-121-SEMARNAT-1998	Emisión de COV en recubrimiento carrocerías	COV	gr/m^2	- Automóviles $55g/m^2$, unidades de uso múltiple para pasajeros $60g/m^2$, unidades de uso múltiple para carga y camiones ligeros $75g/m^2$

En cuando a las emisiones al agua, el siguiente recuadro resume las normas aplicables al sector automotriz (y a todos los demás). Éstas se basan en el destino de la descarga y no en los contaminantes particulares presentes en ellas. El siguiente recuadro presenta las tres normas que aplican a estas descargas con: el nombre de la norma, el campo de aplicación, los parámetros normados y algunas observaciones pertinentes.

Recuadro 57. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector químico para emisiones de contaminantes al agua

Norma	Campo de aplicación	Parámetro normado	Unidad	Observaciones
NOM-001-	Descargas	Temperatura	°C	-La frecuencia de muestreo depende de las

Norma	Campo de aplicación	Parámetro normado	Unidad	Observaciones
SEMARNAT -1996	de aguas residuales en aguas y bienes nacionales	Potencial hidrógeno	pH	horas/día que opera el proceso -El rango permisible de pH es de 5 a 10 unidades -Los LMP para contaminantes básicos, metales pesados y cianuros dependen del cuerpo receptor y del uso -Para descargas no municipales, las fechas límite de cumplimiento de la norma, la presentación del programa para el control de la calidad de sus descargas y la periodicidad de análisis y reportes dependen de la carga contaminante expresada como DBO_5 o SST -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Grasas y aceites	mg/L	
		Materia flotante		
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Nitrógeno total		
		Fósforo total		
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros totales	mg/L	
		Metales pesados*		
NOM-002-SEMARNAT -1996	Descargas de aguas residuales al alcantarillado	Temperatura	°C	- El rango permisible de pH es de 5.5 a 10 unidades y de temperatura 40°C -La frecuencia de muestreo depende de las horas/día del proceso -La autoridad competente podrá fijar condiciones particulares de descarga -Las fechas límite de cumplimiento de la norma dependen de la población -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Potencial hidrógeno	pH	
		Grasas y aceites	mg/L	
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Cianuro total		
		Metales pesados*		
NOM-003-SEMARNAT -1997	Aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público	Grasas y aceites	mg/L	-El LMP de los contaminantes patógenos y parasitarios, así como de los contaminantes básicos, con excepción de la materia flotante que debe estar ausente, dependen del tipo de reúso -Los LMP para metales pesados y cianuros corresponden a los establecidos para embalses naturales y artificiales con uso en riego agrícola (Tabla 3 de la NOM-001-SEMARNAT-1996) -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Materia flotante	mg/L	
		DBO_5	mg/L	
		S. suspendidos totales	mg/L	
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros	mg/L	
		Metales pesados*		

***** Metales pesados: Arsénico, cadmio, cobre, cromo (sólo hexavalente en la NOM-002), mercurio, níquel, plomo y zinc

En México, el organismo regulador, puede establecer para cada caso, los contaminantes o parámetros a monitorear, así como sus LMP para cada empresa o planta a pesar de los listados en las 3 normas anteriores.

El organismo regulador en caso de descargas en aguas y bienes nacionales es la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y para la transferencia al alcantarillado pueden ser organismos estatales o municipales. Los detalles de cómo se hace el llenado de cada reporte solicitado (excepto por el presente) se tratan en otros documentos emitidos por la SEMARNAT y autoridades locales.

ANEXO V

CONVERSIONES DE UNIDADES

En los siguientes recuadros se presentan equivalencias de las unidades que aparecen en la Cédula de Operación Anual.

Recuadro 58. Equivalencia de unidades de masa que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Gramo	Miligramo	Kilogramo	Tonelada[2]	Libra
Gramo[1] (g)	1	1 000	0.001	10^{-6}	0.0022
Miligramo (mg)	0.001	1	10^{-6}	10^{-9}	0.0000022
Kilogramo (Kg)	1 000	1 000 000	1	0.001	2.2046
Tonelada[2] (ton)	1 000 000	1 000 000 000	1 000	1	2204.621
Libra (lb)	453.5927	453592	0.4536	0.000454	1

1) Otros múltiplos del gramo: Gigagramo = 10^9 g; Teragramo = 10^{12} g
2) Tonelada métrica

Recuadro 59. Equivalencia de unidades de volumen que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Litro	Metro cúbico	Pies cúbicos*	Galón*	Barril*
Litro (L)	1	0.001	0.0353	0.2642	0.0061
Metro cúbico (m^3)	1000	1	35.3147	264.1722	6.2898
Pies cúbicos* (ft^3)	28.3168	0.2830	1	7.4805	0.1781
Galón* (gal)	3.7854	0.0038	0.1337	1	0.0238
Barril* (brr)	158.9872	0.1590	5.6146	42	1

* Medidas de acuerdo al USCS (por sus siglas en ingles, *United States Customary System Units*)

Múltiplos:

Decámetro cúbico: $dam^3 = 10^3\ m^3$
Kilometro cúbico: $km^3 = 10^9\ m^3$
Miles de metros cúbicos: $Mm^3 = 10^3\ m^3$
Millones de metros cúbicos: $MMm^3 = 10^9\ m^3$
Miles de pies cúbicos (MPC) $= 10^3\ f^3$
Millones de pies cúbicos (MMPC) $= 10^6\ ft^3$
Miles de barriles (MB) $= 10^3$ brr
Millones de barriles (MMB) $= 10^6$ brr

Recuadro 60. Equivalencia de unidades de energía que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente			
	Joule	Mega joule	Kilowatt-hora	Megawatt-hora
Joule (J)	1	0.000001	$2.7778X10^{-7}$	$2.7778X10^{-10}$
Mega joule (MJ)	1 000 000	1	0.2778	0.0002778
Kilowatt-hora (KWh)	3 600 000	3.6	1	0.001
Megawatt-hora (MWh)	3 600	0.0036	1 000	1

Recuadro 61. Equivalencia de unidades de potencia que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente		
	Watt	Kilowatt	Megawatt
Watt (W)	1	0.001	0.000001
Kilowatt (KW)	1 000	1	0.001
Megawatt (MW)	1 000 000	1 000	1

Recuadro 62. Equivalencias de unidades utilizadas en la NOM-085-SEMARNAT 2011

Unidad o parámetro		=
MJ	Megajoule	10^6 J
GJ	Gigajoule	1 000 MJ
MJ	Megajoule	239 kcal
MJ	Megajoule	0,277 kWh
cal	Caloría	4,187 J
kWh	kilowatt hora	3,6 MJ
MJ/h	Megajoule/hora	948,4127 Btu
Btu	Unidad Térmica Británica	0,252 kcal
CC	Caballo caldera	35,3 MJ/h
CC	Caballo caldera	9,8055 kWh
Atm	Atmósfera (760 mmHg)	101 325 pascal (Pa)
lb/MBtu	libra por millón de Btu	429 g/GJ
1 ppm	de SO_2 (bióxido de azufre, a 25°C y 1 Atm)	2,62 mg/m^3
1 ppm	de NO_X (óxidos de nitrógeno, a 25°C y 1 Atm)	1,88 mg/m^3
1 ppm	de CO (monóxido de carbono, a 25°C y 1 Atm)	1,14 mg/m^3

ANEXO VI

MODELO SUGERIDO DE BITÁCORA DE RESIDUOS PELIGROSOS

El trámite de *Bitácoras de generación de residuos peligrosos* (SEMARNAT-07-027-A), es un trámite de conservación, es decir, aunque no se presenta en la SEMARNAT, el interesado debe de conservar la información en su poder conforme lo establece el artículo 75 del Reglamento de la LGPGIR. A continuación se presenta un ejemplo de bitácora, conforme lo establece el artículo 71 del Reglamento de la LGPGIR. El presente modelo es únicamente ilustrativo y no restrictivo.

Recuadro 63. Campos de la bitácora sugerida para residuos peligrosos

SEMARNAT
SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

SUBSECRETARÍA DE GESTIÓN PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL

DIRECCIÓN GENERAL DE GESTIÓN INTEGRAL DE MATERIALES Y ACTIVIDADES RIESGOSAS

BITÁCORAS DE RESIDUOS PELIGROSOS

Generación												Almacena-miento temporal		Manejo		
Nombre del residuo peligroso	Cantidad generada (Ton)	Características de peligrosidad del residuo-Código de peligrosidad de los residuos (CPR)										Área o proceso de generación	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Fase de manejo siguiente a la salida del almacén	Prestador de servicio	
		C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M					Nombre, denominación o razón social	Número de autorización
Total		Nombre del responsable técnico de la bitácora															

Se debe considerar que la bitácora puede ser un documento manuscrito (siempre que la información sea legible) o electrónico. Además, la información contenida en la bitácora debe ser fidedigna y se asentará para cada entrada y salida del almacén temporal dentro del periodo comprendido de enero a diciembre de cada año.

ANEXO VII

LISTADO DE SUSTANCIAS SUJETAS A REPORTE DE COMPETENCIA FEDERAL REGISTRO DE EMISIONES Y TRANSFERENCIA DE CONTAMINANTES SEGÚN LA NOM-165 SEMARNAT 2013

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	2 500	1 000
1,1,2,2-Tetracloroetano	79-34-5	5 000	1 000
1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoretano (CFC-113)	76-13-1	2 500	1 000
1,1,2-Tricloroetano	79-00-5	5 000	1 000
1,1-Dicloro-1-Fluoretano (HCFC-141b)	1717-00-6	5 000	1 000
1,2-Diclorobenceno	95-50-1	5 000	1 000
1,2-Dicloroetano	107-06-2	5 000	1 000
1,3-Dicloro-1,1,2,2,3-Pentafluropropano (HCFC-225cb)	507-55-1	2 500	1 000
1,4-Diclorobenceno	106-46-7	5 000	1 000
1-Cloro-1,1-Difluoretano (HCFC-142b)	75-68-3	5 000	1 000
2,2-Dicloro-1,1,1-Trifluoroetano (HCFC-123)	306-83-2	5 000	1 000
2,3,4,6-Tetraclorofenol	58-90-2	5 000	1 000
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	2 500	1 000
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	2 500	1 000
2,4-Dinitrotolueno	121-14-2	5 000	1 000
2-Cloro-1,1,2,2-Tetrafluoroetano (HCFC-124)	2837-89-0	5 000	1 000
2-Etoxietanol (Ter Monoetílico del Etilenglicol)	110-80-5	2 500	100
2-Nitropropano	79-46-9	2 500	100
3,3-Dicloro-1,1,1,2,2-Pentafluoropropano (HCFC-225ca)	422-56-0	2 500	1 000
4,6 Dinitro-O-cresol	534-52-1	2 500	100
4-Amino difenilo	92-67-1	2 500	1 000
4-Nitrodifenilo	92-93-3	2 500	1 000
9-Clorotrifluorometano (CFC-13)	75-72-9	5 000	1 000
Acetaldehído	75-07-0	2 500	100
Ácido 2,4 diclorofenoxiacético	94-75-7	2 500	100
Ácido sulfhídrico	7783-06-4	5 000	1 000
Acrilamida	79-06-1	2 500	100
Acrilonitrilo	107-13-1	2 500	100
Acroleína	107-02-8	2 500	100
Aldrin	309-00-2	50	100
Anilina	62-53-3	5 000	1 000
Arsénico	7440-38-2	5	1
Arsénico (compuestos)	S/C1	5	1
Asbesto	1332-21-4	5	1
Benceno	71-43-2	5 000	1 000
Bencidina	92-87-5	5 000	1 000
Beta-naftalina	91-59-8	50	100
Bifenilo	92-52-4	5 000	1 000
Bifenilos policlorados	1336-36-3	5	Cualquier cantidad
Bióxido de carbono	124-38-9	NA	100 000
Bióxido de nitrógeno	10102-44-0	NA	100 000

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
Bromoclorodifluorometano (Halón 1211)	353-59-3	5 000	1 000
Bromoformo	75-25-2	2 500	1 000
Bromotrifluorometano (Halón 1301)	75-63-8	5 000	1 000
Bromuro de Metilo	74-83-9	5 000	1 000
Butadieno (1,3 Butadieno)	106-99-0	5 000	100
Cadmio	7440-43-9	5	1
Cadmio (compuestos)	S/C2	5	1
Cianuro inorgánicos/orgánicos	57-12-5	5 000	100
Clordano	57-74-9	5	100
Clorobenceno (monoclorobenceno)	108-90-7	5 000	1 000
Clorodifluorometano (HCFC-22)	75-45-6	5 000	1 000
Cloroformo	67-66-3	5 000	1 000
Clorometano	74-87-3	5 000	1 000
Cloropentafluoroetano (CFC-115)	76-15-3	5 000	1 000
Cloruro de Metileno	75-09-2	5 000	1 000
Cloruro de Vinilo	75-01-4	5 000	1 000
Cromo (compuestos)	S/C3	5	1
DDT	50-29-3	5	100
Dibutilftalato	84-74-2	5 000	100
Diclorodifluorometano (CFC-12)	75-71-8	5 000	1 000
Diclorotetrafluoroetano (CFC-114)	76-14-2	5 000	1 000
Dieldrin	60-57-1	5	100
Dioxano (1,4 dioxano)	123-91-1	5 000	100
Dióxido de cloro	10049-04-4	5 000	100
Endosulfan	115-29-7	5	100
Endrin	72-02-8	5	100
Epiclorohidrina	106-89-8	5 000	1 000
Estireno (Fenil etileno)	100-42-5	5 000	1 000
Eter bis-cloro metílico	542-88-1	2 500	1 000
Fenol	108-95-2	5 000	1 000
Formaldehído	50-00-0	5 000	100
Heptacloro	76-44-8	5	100
Hexacloro-1,3-butadieno	87-68-3	2 500	1 000
Hexaclorobenceno	118-74-1	5	1 000
Hexaclorociclopentadieno	77-47-4	5 000	1 000
Hexacloroetano	67-72-1	5 000	1 000
Hexafluoruro de azufre	2551-62-4	5 000	Cualquier cantidad
Hidracina	302-01-2	5 000	100
Hidrobromofluorocarbonos (HBFC)	S/C7	100	1 000
Hidrofluorocarbonos	S/C8	100	1 000
Lindano (HCH)	58-89-9	5	100
Mercurio	7439-97-6	5	1
Mercurio (compuestos)	S/C4	5	1
Metano	74-82-8	NA	100 000
Metil paration	298-00-0	5	100
Metoxicloro	72-43-5	50	100
Mirex	2385-85-5	5	100
Níquel (compuestos)	S/C5	5	1

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
Nitrosodimetilamina	62-75-9	2 500	100
Óxido nitroso	10024-97-2	NA	100 000
Pentaclorofenol	87-86-5	2 500	1 000
Perfluorocarbonos	S/C9	100	1 000
Piridina	110-86-1	5 000	1 000
Plomo (compuestos)	S/C6	5	1
Tetracloruro de carbono	56-23-5	5 000	1 000
Toluen diisocianato	26471-62-5	5 000	1 000
Toxafeno	8001-35-2	5	100
Tricloro benceno	120-82-1	5 000	1 000
Tricloroetileno	79-01-6	5 000	1 000
Triclorofluoroetano (CFC-11)	75-69-4	5 000	1 000
Warfarina	81-81-2	5	100
Dioxinas	S/C10	Cualquier cantidad	Cualquier cantidad
Furanos	S/C11	Cualquier cantidad	Cualquier cantidad

Nota 1: Son 93 sustancias RETC del antiguo acuerdo, más el Ni, Cr y Pb que se incluían como compuestos de Ni, Cr y Pb, por lo que totalizan 96 más 104 nuevas sustancias RETC
Nota 2: Las siguientes 11 sustancias, presentes en el acuerdo secretarial, no lo están en la NOM-165 SEMARNAT 2013: 1,1,1-Tricloroetano, 1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoretano (CFC-113), 9-Clorotrifluorometano (CFC-13), Bromoclorodifluorometano (Halón 1211), Bromotrifluorometano (Halón 1301), Cloropentafluoroetano (CFC-115), Diclorodifluorometano (CFC-12), Diclorotetrafluoroetano (CFC-114), Hidrobromofluorocarbonos (HBFC), Tetracloruro de carbono, Triclorofluoroetano (CFC-11)
Nota 3: En el listado anterior de sustancias RETC, el HCN se incluia en los “cianuros”
Nota 4: En el listado anterior de sustancias RETC, el $K_2Cr_2O_7$ se incluía en “cromo y sus compuestos”
Nota 5: En el antiguo acuerdo las dioxinas y furanos están juntos en una sola categoría, ahora son dos
Nota 6: El cero “0” indica que se debe reportar desde cualquier cantidad

Bibliografía

Angel, Miguel. 2004. *Aleaciones de Fe y C, Aceros y Fundiciones.* SL : Ciencia de materiales. 4to curso, 2004.
ARM. 2011. Acerca del moldeo rotacional (versión en español). *Association of Rotational Molders International.* [En línea] 2011. http://www.rotomolding.org/i4a/pages/index.cfm?pageid=3396.
Ashby, Michael F. y Jones, & David R. H. 1992. *Engineering Materials 2 (with corrections ed).* Oxford : Pergamon Press, 1992.
ASTM-C1464-06. 2010. *Standard specification of blend glass.* s.l : American Society of Testing Materials, 2010.
ATSDR. 2007. Resumen de salud pública. Acroleina. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA.* [En línea] 08 de 2007. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs124.html.
Avener, S.H. 1989. *Introduction to Physical Metallurgy.* Sydney : McGraw Hill, 1989.
Bagur, Ramón. 2002. *Procesos de manufactura.* México D.F. : Curso universitario de ingeniería metalúrgica, Universidad la Salle, 2002.
Barret, Keith. 2005. *Breve historia de las motocicletas.* Buenos Aires : s.e., 2005.
Begeman, Myron L. 2003. *Procesos de Fabricación de partes mecánicas.* México : Limusa, 2003.
BGMC. 1999. *Glass Manufacturing Handbook.* London : British Glass Manufacturing Confederation, 1999.
BREF. 2005. *Documento de Referencia de la Mejores Técnicas Disponibles en de la Industria de Metales no Ferrosos (esp).* s.l. : Unión Europea, 2005.
Calveras, Oriol Passola. 2006. Modelo de inventario de emisiones industriales de España 2004. *Anexo A. Descripción de contaminantes.* [En línea] 06 de 2006. upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/2956/2/54309-3.pdf.
CE. 2004. *Documento de Referencia para las Mejores Técnicas Disponibles en la Industria del Vidrio.* s.l. : Comisión Europea, 2004.
—. 2000. *Guía Tecnológica sobre la Fabricación del Vidrio, documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (BREF).* s.l. : Comisión Europea, 2000.
CNMA. 1998. *Guia para la prevencion de la contaminación industrial, Industria elaboradora de pinturas.* Santiago : Comisión Nacional del Medio Ambiente, Gobierno de Chile., 1998.
—. 1999. *Guia para la prevención y control de la contaminación industrial, Fabricación de vidrio y productos de vidrio.* Santiago : Comisión Nacional para el Medio Ambiente, gobierno de Chile, 1999.
Coz, Alberto. 2001. *Comportamiento ambiental de lodos de fundición estabilizados/solidificados.* s.l. : Tesis doctoral, Escuela técnica superior de ingeneiros, Universidad de Cantabria, 2001.
CPIV. 2003. *Le verre dans le monde actuel.* Evreux : Comité Permanent des Industries du verre Européens, 2003.
CRC. 2011. Corte por agua. *Corte Robotizado Catalunya.* [En línea] 2011. [Citado el: 5 de 3 de 2011.] http://www.crcsa.com/agua.asp.
Crysotile Ins. 1998. Safe use of chrysotile asbestos manual. *Crysotile Institute.* [En línea] 1998. [Citado el: 29 de 1 de 2011.] http://www.asbestos-institute.ca/safemanual/section5/section5a.html#acmfg.

Cura, S.A. 2011. Historia del automovil. *Chrysler.* [En línea] 2011. [Citado el: 1 de 3 de 2011.] www.ottobcn.com/historia.htm.
Drweld. 2006. Procesos de corte de metales. *Dr Weld.* [En línea] 2006. [Citado el: 7 de 3 de 2011.] http://www.drweld.com/files/oxyfuel.pdf.
EuroInox. 2004. *Passivate & Picking Stainless Steel.* s.l. : The Stainless Steel European Development Association, 2004.
European-Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries.* SL : Integrated Pollution Prevention & Control , 2001.
Eusko Jaurlaritza. 2006. Guías técnicas para la estimación, medición y cálculo de las emisiones al aire. Sector6. Fundicion Ferrea. *Departamento del medio ambiente, planificacion territorial y pesca.* [En línea] 2006. [Citado el: 30 de 12 de 2010.] http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r49-home/es/.
Felling, Thomas A. 2001. *Aluminium history and uses.* s.l. : s.e., 2001.
Fundación Labein. 2005. *Guía técnica para la medición, estimación y cálculo de emisiones al aire, sector vidrio y fibras minerales.* s.l. : IHOBE, 2005.
FUNDES. 2003. *Fundación para el desarrollo sostenible, Guia para la producción mas limpia en el sector de galvanotecnia.* Bogotá : Gobierno de Colombia, 2003.
Galindo, Alemón. 2003. *Sustitución de metales por materiales poliméricos y compuestos en la industria automotriz.* Guadalajara : Universidad Autónoma de Guadalajara, 2003.
Heuraus. 2011. Sputtering Targets for Glass Coating . *Heraeus .* [En línea] 2011. http://heraeus-targets.com/en/products_1/_glass/Glass.aspx.
Hidalgo, Martínez Manuel. 2007. *Engranajes.* Cordoba : Universidad de Córdoba, EPS., 2007.
Hinojosa, PhD José Alejandro García. 2009. *Industria del Aluminio secundario, industria metalmecánica (usos Al sec).* [entrev.] Luis Ojeda. 10 de 12 de 2009.
INE-SEMARNAT. 2005. Sistema de publicaciones del INE. *Guía de elaboración y usos de inventarios de emisiones.* [En línea] 05 de 2005. www.ine.gob.mx/publicaciones/download/457.pdf.
Interempresas. 2003. Descripción de los procesos de tratamiento de superficies. *Interempresas.net, La plataforma multimedia de la industria.* [En línea] 2003. [Citado el: 22 de 12 de 2010.] http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/8513-Descripcion-de-los-procesos-de-tratamiento-de-superficies.html?R=8509.
—. 2007. Introducción a los tratamientos Térmicos. *Interempresas.net, La plataforma multimedia de la industria.* [En línea] 2007. http:/ / www. interempresas. net/ MetalMecanica/ Articulos/ Articulo. asp?A=2506.
IPCC. 2003. *Balance Nacional de Energía y Factores de Emisión.* s.l. : IPCC, 2003.
Jalkanen. 2008. Templado de vidrios Low-E de altas prestaciones. *VidrioPerfil.com.* [En línea] 2008. http://www.vidrioperfil.com/es/22103_templado-vidrios-low-e-tamglass.htm.
Japan, Government of. 2005. *Report on Dioxin Reduction Technologies and their Effects in Secondary Zinc Production Facilities of Japan.* SL : Goverment of Japan, 2005.
Kucher, A. 1989. *Tecnologia de metales.* Moscú : Mir, traductor Ing B.A. Mirchevski, 1989. 5-03-000083.
LENNTECH. 2010. Desifectantes Químicos. *Water Treatement Solutions.* [En línea]

diciembre de 2010. [Citado el: 16 de diciembre de 2010.] http://www.lenntech.es/procesos/desinfeccion/quimica/desinfectantes.htm.
Lucchesi. 1973. *Tecnologia de la Fundición.* s.l. : Labor, 1973.
Mata, A. 2004. *Conocimiento del proceso de reciclaje de envases de vidrio; propuestas de mejora del proceso actual y análisis costo-beneficio de la implantación del mismo en la planta Vidriera Guadalajara.* Guadalajara : s.l., 2004.
Michelin. 2006. *Des Pneumatiques .* Clermont Ferrand : Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 2006.
Millan Gomez, Simón. 2006. *Procedimientos de Maquinado.* Madrid : Paraninfo, 2006.
Morton, Jones. 1999. *Procesamiento de plásticos.* México D.F. : Limusa, 1999.
Niwa, et al. 2004. *Laminated glass with thermoset film of (meth)acrylate or hydrocarbon resin containing EVA and organic peroxide for high impact strenght.* s.l. : Bundesrepublik Deutschland, deutsches patent und markenamt, 2004.
NPI. 2008. Emission estimation technique manual for combustion engines. *National Pollutant Inventory Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] 06 de 2008. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/combustion-engines.pdf.
—. 1999a. Emission estimation technique manual for motor vehicle manufaturing. *National Pollutant Inventory Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] 07 de 1999a. [Citado el: http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/fmotorv.pdf de 03 de 2011.]
—. 1998. Emission Estimation Technique Manual for Pulp and Paper Manufacturing. *Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] 08 de 1998. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/fpaper.pdf.
—. 2002. Emission estimation technique manual for rubber product manufacturen Version 1.1. *National Pollutant Inventory Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] 01 de 2002. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/rubber.pdf.
—. 2010. Emission estimation technique manuals. *Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] National Pollutant Inventory, 2010. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/index.html.
—. 2004. *National Pollutant Inventory, Emission estimation technique manual for glass and fibre glass manufacturing.* s.l. : Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts, 2004.
Peerlings, H. 2006. *Thermoplastics Polyurethans and use thereof.* s.l. : Bayer, 2006.
Pfaender, H.G. 1996. *A guide to glass.* s.l. : Chapman and Hall, 1996.
PNUMA. 2007. *Directrices sobre mejores técnicas disponibles y orientación provisional sobre mejores prácticas ambientales.* SL : Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2007.
—. 2005. *Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos v2.1.* s.l. : PNUMA división TIE dentro del marco del IOMC, 2005.

—. 2005. *Instrumental para Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos.* s.l. : Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2005.
PROCEFF. 1997. *Caracterizacion, priorización y análisis de los procesos de la Región Metropolitana, Industria del Vidrio.* Santiago : Gobierno de Chile, 1997.
PSA. 2006. *PEUGEOT CITROËNG, Comme on fabrique une voiture.* Paris : PSA-PEUGEOT-CITROËNG, 2006.
SEMARNAT. 2010c. *Instrumentos Jurídicos del RETC.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2010c.
—. 2007. *Manual para la evaluación técnica y normativa de la LAU.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2007.
Slotys, J. 1995. *Ammonia-free deposition of copper by disproportionation.* s.l. : Journal of Amercian Chemical Society, 1995.
Stokes, N.C. 1998. *The glass and glassing handbook.* s.l. : SAA, 1998.
Suárez. 2010. La contaminación en la industria de la fundición. *Monografías.com.* [En línea] 2010. [Citado el: 31 de 12 de 2010.] http://www.monografias.com/trabajos29/contaminacion-fundicion.
SULFINUZ. 2011. Tratamientos Termoquímicos. *Sulfinización.* [En línea] 9 de 2011. http://www.sulfinuzargentina.com.ar/sulfinizacion_proceso.htm.
Sumi. 2002. Guia unitaria. *Impactos ambientales de la minería.* [En línea] 5 de 2 de 2002. http://andes.miningwatch.org/andes/espanol/guia/capitulo_1.htm.
Trujano Mendoza, Guillermo. 2002. *Ingeniería y tecnología.* Barcelona : Pearson Educación, 2002.
USEPA. 2003. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.10 Grey iron foundries.* Washington D.C. : US goverment printing office, 2003.
—. 2003. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.10 Grey iron foundries.* Wasington D.C. : US goverment printing office, 2003. Vol. Tech Support Division.
—. 1995c. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.13 Steel Foundries.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1995c.
—. 1995d. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.19 Electric welding.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1995d.
—. 1995a. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.8 Secundary Aluminium.* Washinton D.C: : US goverment printing office, 1995a.
—. 1986b. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.8 Secundary aluminium operations.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1986b.
—. 1998b. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 4.3 Waste Water collection, treatment and storage.* Washington : US goverment printing office, 1998b.
—. 1981. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 4.6 Solvent degreasing.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1981.
—. 1980. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 4.7 Waste solvent reclamation.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1980.
—. 2008. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 5.2 Transportation and marketing of petroleum liquids.* Washington : US Goverment printing office, 2008.
—. 2006a. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 7.1 Volatile Liquid storage tanks emissions estimate.* Washington : US Goverment printing office, 2006a.
—. 1995. *Ap42 Section 11.15 Glass Manufacturing.* s.l. : Enviromental Protection

Agency, USEPA, 1995.
—. 1999. Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Emission factors and AP-42 VOL. I, Section 4.12 Manufacture of rubber products . *Environmental Protection Agency, United States.* [En línea] 07 de 1999. http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch04/draft/d04s12.pdf.
—. 2005. SPECIATE Data Browse: SPECIATE 4.2. *Gas Profile Table:External Combustion Boiler - Natural Gas.* [En línea] 05 de 2005. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2008. Speciate Data Browser. *PM Profile table:steel electric arc furnace.* [En línea] Environmental Protection Agency, United States, 11 de 2008. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2012. *WebFIRE service of emission factor compilation.* s.l. : USEPA WebFIRE, 2012.
Valdez-Perez. 2003. *Análisis de la industria del vidrio y su entorno.* Puebla : Universidad de las Américas, 2003.
Vidresif. 2007. *Laminated glass, technical document.* Girona : Vidresif, 2007.
Woods, A.L. 2000. Keeping a lid on it: Asbestos Cement Building Materials. *Technical Preservation Services, USA.* [En línea] 2000. [Citado el: 26 de 1 de 2011.] http://www.cr.nps.gov/hps/tps/recentpast/asbestosarticle.htm.
WRI. 2005. *Calculation tool for direct emissions of stationary combustion. Calculation worksheets.July 2005. Version 3.0.* s.l. : WRI y WBCSD, 2005.

SEMARNAT

SECRETARÍA DE
MEDIO AMBIENTE
Y RECURSOS NATURALES

GUÍA PARA LA ELABORACIÓN DE LA CÉDULA DE OPERACIÓN ANUAL

Industria del Cemento, Cal y Yeso

Subsectores

CA-73. Producción de cemento
CA-74. Producción de cal
CA-75. Producción de yeso y sus productos

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Cámara Nacional del Cemento la revisión y retroalimentación con su experiencia y conocimiento de la presente Guía.

CONTENIDO

Introducción	3
Identificación de los Sujetos Obligados a Presentar La COA y partes de ésta a Capturar	6
Datos de Registro	11
Industria del Cemento, Cal y Yeso	16
Información Técnica General	38
Registro de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera	53
Registro de Descargas (emisiones) a Cuerpos de Agua y Transferencias de Contaminantes en el Agua	90
Registro de la Generación, Manejo y Transferencia de Residuos Peligrosos	101
Emisión y Transferencia de Contaminantes	113
Anexo I. Factores de Emisión del Sector	135
Anexo II. Factores de Emisión de Combustión	140
Anexo III. Resumen de la Generación de Contaminantes en el Sector Cemento, Cal y Yeso	174
Anexo IV. Regulación y Normas Aplicables	194
Anexo V. Conversión de Unidades	196
Anexo VI. Modelo Sugerido de Bitácora de Residuos Peligrosos	198
Anexo VII. Listado de Sustancias Sujetas a Reporte de Competencia Federal Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes según la NOM-165 SEMARNAT 2013	199
Bibliografía	202

INTRODUCCIÓN

Para que un estado tome decisiones adecuadamente, se necesita contar con información suficiente y confiable, por tal motivo, es de suma importancia para nuestro país, contar con ésta en materia ambiental, la cual, permita el diseño de políticas de protección al medio ambiente. A través de la Cédula de Operación Anual (COA), la SEMARNAT recopila información sobre las emisiones y trasferencias de contaminantes al aire, agua, suelo y de residuos peligrosos, que los establecimientos reportan anualmente.

Con la información provista en la COA se integran una cantidad cada vez mayor de productos útiles como: los inventarios de Sustancias Químicas, Residuos Peligrosos, Gases de Efecto Invernadero (GEI), Contaminantes Criterio y el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) a través del cual se conoce la identidad y cantidad de las sustancias que contaminan el aire, el agua y el suelo, así como la localización exacta de las fuentes que las generan.

La calidad de la información de la COA y el RETC, son por tanto indispensables, no sólo para que las autoridades diseñen y establezcan políticas ambientales eficaces, sino para que la propia industria evalúe sus procesos productivos y sistemas de administración ambiental.

A inicios del 2016, la COA sigue en mejora continua, como lo ha estado desde su creación, para quedar a la altura de los cambios y necesidades de México. Recientemente, han ocurrido tres cambios sumamente importantes que han sido motivo de una actualización general de esta guía: el primero es la publicación de la NOM-165 SEMARNAT 2013, que establece la (nueva) lista de sustancias sujetas a reporte para el registro de emisiones y transferencia de contaminantes, publicada en el Diario Oficial de la Federación (DOF); el segundo es la actualización del formato de la COA, mismo que se detalla en el documento “Formato e instructivo de la COA”, publicado en el DOF el 14 de Agosto del 2015 y el tercero es el cambio de plataforma (digital), pasando de la conocida “aplicación local” que se descargaba a la aplicación “Web” en línea.

La NOM-165 SEMARNAT 2013 contiene una lista de 200 sustancias RETC, de las cuales 104 son nuevas respecto al “acuerdo secretarial” previo. Esta lista surgió después de un arduo trabajo entre diversas instituciones del Estado, representantes de la industria y especialistas en la materia para incluir aquellas a las que vale la pena dar seguimiento y regular según los intereses y metas del Estado Mexicano con la intención de promover e impulsar un desarrollo sustentable. Ahora la lista es mayor y por ende fue necesario incluir estos cambios en la presente guía.

La reestructuración y rediseño del Formato de la COA que la SEMARNAT hizo, fue para actualizarlo e integrar en él los campos de información y demás características necesarias para recopilar la información que el Estado Mexicano necesita hoy en día en sus diferentes instituciones como: la Secretaría de Energía (SENER), la Comisión

Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE), la Secretaría de Salud (SSA), el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) para que cada una de ellas tenga la información que necesita para cumplir sus funciones y en conjunto impulsar el desarrollo sustentable de la Nación Mexicana.

El sustento Legal y Jurídico de este nuevo formato, es claro y robusto, basándose principalmente en: el Artículo 72 del Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPyGIR), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2015, en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 17 y 21 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera (PyCCA), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 9 y 10 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes, en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; los Artículos 3, 4 y 12 del Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de Registro Nacional de Emisiones, publicado en el DOF el 28 de octubre del 2014.

Por último, la decisión de pasar el Formato de la COA a un plataforma WEB fue tomada debido al aumento en la cantidad de información solicitada, la complejidad de la misma, al número de sujetos obligados a reportarla, de usuarios de la información, de la complejidad del procesado de la información y necesidad de un medio más seguro y confiable para el manejo de la información. Esta plataforma ofrece mejores condiciones para que la COA se maneje eficientemente, con seguridad y pueda alcanzar todo el potencial que ofrece a la sociedad, a los empresarios y a las autoridades. La creación de la COA “Web”, fue realizada por la SEMARNAT en conjunto con el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) y con asesores sobre el “nuevo” Formato de la COA antes mencionado y sobre el procesado de datos.

La plataforma Web de la COA, entre otros detalles, es ahora solo vía Web, siendo un trámite 100% digital y a través de internet (registro, captura y presentación), la aplicación, identifica y notifica al usuario las obligaciones y tablas a reportar; utiliza la firma electrónica del SAT para validar el reporte; permite importar datos desde archivos CVS de Excel, cuenta con ayuda en línea y centraliza la información en una y mejor base de datos para la recepción, manejo y proceso de la información.

En esta nueva y mejorada versión de la COA, también se ha buscado minimizar los errores que en los últimos 10 años se han encontrado identificado que para el sector químico corresponden a las siguientes causas: ausencia de información 39%, errores de cálculo o valores fuera de intervalo 23%, incongruencias entre los datos de reporte o la interpretación equivocada de la información solicitada 38% sobre el total de inconsistencias de la información reportada por empresas de este sector. No

obstante, sigue siendo imprescindible que las personas y empresas que cargan su información en ella, lo hagan con conocimiento de causa y de la manera apropiada, por lo que la SEMARNAT sigue capacitando a los establecimientos sujetos a reporte a través de cursos, talleres, videoconferencias, asesorías vía telefónica y por correo electrónico, además de desarrollar diversos instrumentos para apoyar al sector industrial en la correcta elaboración de la COA.

Con el fin de cubrir las necesidades de capacitación solicitadas a la SEMARNAT y apoyar a los establecimientos en el correcto reporte de la COA, se desarrollaron y recientemente se actualizaron estas “Guías para la Elaboración de la COA”, una para cada sector industrial de Jurisdicción Federal en Materia de Atmósfera.

La presente guía, es una actualización de la anterior contemplando los nuevos elementos y cambios descritos anteriormente, contiene una descripción de la información necesaria para elaborar la COA y las fuentes para obtenerla, el análisis de los errores detectados en el sector industrial y los ejemplos para solventarlos, las metodologías de estimación para determinar los valores que se capturarán, así como las aclaraciones pertinentes para evitar los errores comunes detectados en los reportes existentes. Finalmente el siguiente símbolo (con o sin recuadro amarillo) de alerta se usa para resaltar ciertos aspectos importantes en el texto:



Este símbolo se usará para resaltar algunos aspectos importantes para el reporte de la COA

IDENTIFICACIÓN DE LOS SUJETOS OBLIGADOS A PRESENTAR LA COA Y PARTES DE ÉSTA A CAPTURAR

El nuevo formato de la COA goza de más “tipos” de sujetos obligados a presentarla, por lo que es necesario aclarar quienes son los establecimientos que ahora tienen esta obligación, básicamente son los siguientes:

1. Fuentes Fijas de Jurisdicción Federal, que incluyen los 11 sectores Federales en materia de Atmósfera, a los que pertenece el del **cemento, cal y yeso.**
2. Grandes generadores de residuos peligrosos (GGRP), que son aquellos que producen más de 10 toneladas por año. Algunas empresas de este sector también pueden ser GGRPs.
3. Manejadores de residuos peligrosos, que son las empresas que prestan el servicio de transporte, acopio, tratamiento y/o disposición final de residuos peligrosos y de remediación de suelos contaminados
4. Empresas que generan descargas de aguas residuales en cuerpos de agua considerados como “nacionales”.
5. Empresas o consolidados, sitios de trabajo y sustancias descritas en el Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de RENE que emitan más de 25,000 toneladas de CO_2 equivalente, considerando fuentes fijas y móviles.

Una vez que el usuario se ha identificado apropiadamente y ha logrado ingresar a la aplicación en línea, se ejecuta un algoritmo que ayuda a identificar qué secciones y tablas de la COA se deben presentar.

La clasificación del establecimiento requiere que el capturista conozca con detalle que es lo que se hace en su empresa o sitio de trabajo para poder seleccionar la actividad en las listas que se despliegan y contestar las preguntas complementarias.

Los documentos que pueden ser útiles para esta parte son los mismos que se mencionan como apoyo para la sección de “Datos Generales”, misma que contiene campos para identificar ante la SEMARNAT a la empresa y/o sitio de trabajo que presenta la COA. Se recomienda que el capturista esté debidamente capacitado para hacer la captura de la información y que conozca bien lo que se hace en la empresa.



Una vez se haya realizado la clasificación del establecimiento, no es posible volver atrás para editarla, por lo que es necesario hacerla apropiadamente en la primera vez

El la figura siguiente se muestra un esquema general del algoritmo que ejecuta la aplicación para clasificar el establecimiento.



Figura 1A. Estructura general del algoritmo de clasificación del establecimiento que reporta la COA que la aplicación ejecuta para habilitar las secciones y tablas que el establecimiento debe presentar.

Una vez que la clasificación del establecimiento está hecha, la aplicación habilitará las secciones y tablas que son obligatorias y las que son opcionales de presentar.

En la siguiente serie de figuras se muestra una relación entre los tipos de sujetos obligados a presentar la COA y las tablas de cada sección que la aplicación habilitará.

Los títulos en rojo son las nuevas tablas de cada sección, además, las tablas anteriores (en negro) han sido rediseñadas también, todas ellas se explicarán con detalle posteriormente.

Recuadro A1. Tablas de la **Sección I "Operación y Funcionamiento"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
1.1.1 Diagrama de funcionamiento						
1.1.2. Eventos programados y no programados						
1.2. Insumos						
1.2.1. Emisión de Clorofluorocarbonos, Hidroclorofluorocarbonos, Hidrofluorocarbonos, Perfluorocarbonos y Halocarbonos						
1.3. Productos, subproductos y productos intermedios						
1.3.1. Generación de energía eléctrica						
1.4 Consumo anual energético						
1.4.1. Consumo anual de energía eléctrica						
1.4.2. Descripción y actividad de la flota vehicular						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A2. Tablas de la **sección II "Registro de emisiones de contaminantes a la atmosfera"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
2.1.1. Características de maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes						
2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas						
2.1.3. Descripción de la actividad ganadera del sector agropecuario						
2.1.4. Descripción de las actividades de la industria petrolera						
2.2. Monitoreos de parámetros normados y específicos establecidos en autorizaciones						
2.3. Registro de emisiones anuales a la atmósfera						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A3. Tablas de la **sección III** "**Registro de descargas de contaminantes en el agua: a cuerpos de agua (emisiones) y transferencias (alcantarillado), tratamiento por terceros que tengan emisiones o transferencias**" de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
3.1. Fuentes de extracción y aprovechamiento de agua						
3.2. Descarga de aguas residuales						
3.3. Tratamiento y otras fuentes de abastecimiento						
3.4. Registro de parámetros, emisiones y transferencias en descargas de aguas residuales						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A4. Tablas de la **sección IV "Informe anual de generación, manejo de residuos peligrosos y suelos contaminados y reporte anual de transferencia de residuos peligrosos"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
4.1. Informe de generación, almacenamiento y manejo por el propio generador de residuos peligrosos						
4.2. Transferencia de residuos peligrosos						
4.3. Informe del manejo de residuos peligrosos de empresas prestadoras de servicios						
4.4. Seguimiento a las actividades de los Planes de Manejo de Residuos Peligrosos						
4.5. Tratamiento de suelos contaminados						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A5. Tablas de la **sección V "Registro de emisiones y transferencia de contaminantes (RETC) y prevención de la contaminación"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento						
5.2. Emisiones y Transferencias de Sustancias RETC por operación normal y eventos programados o no programados						
5.3. Información específica sobre manejo y/o disposición final de Residuos Peligrosos o de tratamiento de aguas residuales que contengan Sustancias RETC						
5.4. Acciones de prevención realizadas en la fuente						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A6. Tablas de la **sección VI** "**Registro de emisiones de gases o compuestos de efecto invernadero"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
6.1 Registro de gases o compuestos con efecto invernadero						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Considerando solo el tipo de procesos que existen en los 3 subsectores correspondientes al sector de Industria del cemento, cal y yeso, la aplicación habilitará las siguientes tablas:

1.- Obligatorias: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4.1, 1.4.2, 2.1.1, 2.1.2, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2, 3.4, 4.1, 4.2
2.- Opcionales: 1.1.2, 1.2.1, 1.3.1, 1.4.3, 3.3, 4.3, 4.4, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6

En algunos subsectores, varias tablas que son obligatorias pudieran aparecer como opcionales y viceversa, además pudiera habilitarse un juego diferente de tablas si el establecimiento cae dentro de más de una clasificación como sujeto obligado y/o está en una situación particular.

DATOS DE REGISTRO

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección, se reportan los datos generales del establecimiento, así como las autorizaciones otorgadas por la SEMARNAT, para ello es necesario contar con una copia simple de los documentos oficiales de la empresa y del representante legal, que se detallan como documentos de soporte y de referencia el siguiente recuadro, con la finalidad de que la información que se capture en la COA, sea verídica, confiable y actualizada.

Recuadro B. Información requerida para reportar el apartado de datos de registro

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
Identificación del establecimiento	• Año que se reporta • Nombre o razón social vigente • RFC • Nombre comercial • Número de Registro ambiental (NRA) • Datos del último cambio de razón social (fecha, NRA y/o nombre anterior • Registro único de personas acreditadas (RUPA) • Principal actividad económica del establecimiento • Clave del sistema de Clasificación Industrial de América del Norte (SCIAN)	• Registro Federal de Contribuyentes, RFC de la empresa • CURP del representante legal • Escritura pública • Número de Registro Ambiental, NRA otorgado por la SEMARNAT • RUPA otorgado por la Secretaría de la Función Pública si es que se tiene	• Año de actividades incorrecto, ⚠ Éste corresponde a las operaciones realizadas el año inmediato anterior, es muy importante actualizarlo • Nombre erróneo • Cambio de razón social, sin informar a la SEMARNAT. ⚠ En este caso, acudir a la SEMARNAT para solicitar la actualización de la LAU o la LF y el NRA, este último solo si el RFC cambió.
Autorizaciones del establecimiento	• En materia de atmósfera. # de Licencia ambiental Única (LAU) o # de licencia de funcionamiento (LF) • Aprovechamiento de aguas	• Licencia ambiental única (LAU), otorgada por la SEMARNAT otorgada a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Licencia de funcionamiento otorgada por la SEMARNAT otorgada	• No. de LAU o LF otorgada por otra autoridad, ⚠ se deberá de registrar sólo si fue otorgada por la SEMARNAT. Éstas solo se entregan a establecimientos de competencia federal en materia de atmósfera • Las empresas transportistas o de destino final de residuos no cuentan con autorización de la

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	nacionales.(# de autorización en concesión o asignación, dependencia emisora, volumen autorizado (m^3) • Descarga de aguas residuales (# de permiso, dependencia emisora, permiso de volumen de descarga (m^3) • Generación de Residuos Peligrosos (# de registro de generador) • Manejo de Residuos Peligrosos (# de autorización para la prestación del servicio, tipo de servicio autorizado)	a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Título de concesión o asignación otorgado por la Comisión Nacional del Agua • Permiso de descarga de aguas residuales otorgado por la CONAGUA Comisión Nacional del Agua • Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017) • Autorización como prestador de servicio de manejo de residuos peligrosos otorgada por la SEMARNAT	SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes • Los números de autorización especificados por el prestador del servicio de manejo de residuos no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo de residuos, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT • Los números de autorización especificados por el establecimiento para el tratamiento de suelos no existen o no están vigentes • El # de Registro de Generador (de residuos) corresponde al # de bitácora con que fue ingresado el trámite de Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017)
Representantes legales o persona física obligada del establecimiento	• Nombre y firma • CURP • Teléfonos • Correos electrónicos	• Firma electrónica que otorga el Sistema de Administración Tributaria (SAT) • Datos personales de el o los representantes legales	• Solo debe proporcionarse más de un representante legal en los casos en los que el poder notarial otorgado por la empresa requiera que la firma en la presentación de trámites sea de forma mancomunada
Domicilio del establecimiento	• Dirección (calle, # exterior, interior, colonia, CP, localidad, municipio, delegación, entidad federativa, teléfonos, correos electrónicos) • Domicilio y otros medios para oír y recibir notificaciones (mismos campos que para el domicilio) • Uso exclusivo de	• Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público • Correo electrónico, de preferencia el institucional u oficial	• Error en la dirección • Teléfonos y correos electrónicos incorrectos ⚠ La SEMARNAT informa a los establecimientos de asuntos relacionados con el reporte de la COA a través de estos medios, por eso es muy importante poner los correctos

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	la SEMARNAT para dirección y domicilio (tipo de vialidad, tipo de asentamiento humano, nombre del asentamiento humano)		
Ubicación geográfica	• Coordenadas geográficas del domicilio (latitud norte y latitud oeste en grados, minutos y segundos, altura respecto al nivel del mar en metros) • Universal Transversal de Mercator (UTM) (X, Y, Zona UTM, DATUM)	• Cartas topográficas de INEGI escala 1:50 000 • Clave de catastro o cualquier otra autorización que la autoridad competente haya otorgado y que contenga las coordenadas geográficas o UTM • Espacio digital geográfico de la SEMARNAT http://infoteca.la SEMARNAT.gob.mx/ website/Retc/retc/viewer.htm	• Error u omisión del registro de coordenadas geográficas
Datos del personal del establecimiento	• # total de empleados administrativos • # total de obreros en planta • # de empleados para el cuidado del ambiente (empleados verdes[1]), actividad realizada por el empleado verde	• Nómina de la empresa • Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público	• Omisión de datos de número de empleados • Omisión del dato de semana de trabajo en planta
Tipo de operación que tuvo el establecimiento	• Tipo de operación (marcar opción: año completo, operó parcialmente, solo actividades de mantenimiento, operó de forma intermitente, No operó) • Si no se operó el año completo, indicar el período	• Bitácora de operación • Programas de mantenimiento	• Omisión del dato de horas y/o semanas trabajadas

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	de actividades (fecha inicial, fecha final) • Horas y semanas de trabajo (actividad principal) en planta (# de horas y semanas) • Fecha de inicio de operación de la planta (día, mes, año)		
Capital, matriz y/o corporativo asociado al establecimiento	• Participación del capital (marcar opción: solo nacional, mayoría nacional, mayoría extranjero, solo extranjero) • Nombre de la cámara o asociación a la que pertenece y # de registro de la misma • Datos de la compañía matriz o corporativo (nombre, país, estado o provincia, # Dun & Brandstreet) • Listado de instalaciones consideradas en el reporte consolidado[2] de compuestos y gases de efecto invernadero • Anexar el dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE	• Acta constitutiva de la empresa • Registro ante cámaras o asociaciones. Si hay más de una especificar la que sea más relevante • Dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE • El número Dun & Brandstreet es un código de nueve dígitos que identifica y enlaza a todas las compañías de la base de datos dispersas en el mundo, se puede buscar en la documentación de la empresa • Inventario de instalaciones • Para el reporte consolidado se debe incluir los nombres de las instalaciones, sucursales, locales y lugares donde se almacenan mercancías o sitios que reportan compuestos y gases de efecto invernadero que se incluyen en éste	

Notas generales

Nota 1: En este nuevo formato, existe la opción de compartir la información proporcionada con el INEGI para fines estadísticos, la aplicación preguntará al usuario si lo autoriza o no.

Nota 2: En este nuevo formato, el registro de todas las autorizaciones se hace en esta sección y no en las que son destinadas a información técnica como la 3 y 4 como lo pedía el formato anterior

Notas particulares

[1] Los **empleados verdes** son aquellos que realizan actividades que contribuyen substancialmente a preservar y/o restablecer la calidad del medio ambiente, cuyas actividades pueden incluir: medir, controlar o disminuir emisiones de contaminantes atmosféricas (EA), medir, controlar, disminuir o tratar aguas residuales (AR), medir controlar, disminuir, tratar, manejar o trasladar residuos sólidos, peligrosos y de manejo especial (RE), medir, prevenir y controlar radiación (RA), investigación y desarrollo (estudios o proyectos), enfocadas a la reducción de emisiones (aire, agua, suelo), residuos (peligrosos, sólidos municipales, manejo especial) (EP) y otras actividades de protección ambiental (OP)

[2] El **reporte consolidado** de emisiones de compuestos y gases de efecto invernadero, solo aplica para los Sectores de transporte, agropecuario, residuos y comercio y servicios.

INDUSTRIA DEL CEMENTO, CAL Y YESO

Esta industria produce los principales materiales aglomerantes, es decir, pueden de adherirse fácilmente a otros materiales y de unirlos entre sí por lo que se usan en la construcción, con ellos se forman pastas de consistencia variable que se pueden moldear y endurecer, mediante el fraguado, para formar estructuras nuevas o proteger las existentes.

En el presente documento se hace una descripción general de los procesos de producción de cemento, cal y yeso, incluidos en los subsectores CA-73, 74 y 75 respectivamente.

El cemento es el material más utilizado actualmente en obras de construcción civil e industrial, es el principal componente del concreto y hay docenas de variedades que se aplican según la resistencia, adherencia y estabilidad deseadas. Siendo el material básico para la construcción, su producción se considera un indicador de la situación económica de un país. Para el 2007 la producción de cementos a nivel mundial se estimó en 2 671 millones de toneladas (MTon), de los cuales China produjo 1 351.5, Estados Unidos 95.5 y México 38.8 Mton (ASOCEM, 2007) y (CANACEM, 2011).

La cal también tiene muchas aplicaciones como: material aglomerante; estabilizador de suelos; en la construcción; fundente en la refinación de acero, aluminio, cobre, plata y oro; agente precipitador, ablandamiento de agua, control de pH; estabilizador de lodos residuales del tratamiento de aguas; para el tratamiento de residuos peligrosos; en sistemas de desulfurización de gases; en la producción de acetileno y aditivo de asfaltos; entre otros. En 2006, México produjo 4 MTon de cal, mientras que en el mundo se produjeron 172 (Marchan, 2007).

Otro importante material de aglomeración es el yeso, aunque se emplea y produce en menores cantidades que el cemento y la cal. En el año 2007 la estadística oficial indica que se produjeron 150 MTon de yeso a nivel mundial y en México menos del 5% (6.9MTon); sin embargo, este material se extrae de manera artesanal (en pequeñas cantidades) y como materia prima para la elaboración de cemento y otros productos (losas de construcción, moldes, etc.) que no se cuantifican ni incluyen en esta estadística.

En el presente documento, se abordan los procesos productivos e impactos ambientales correspondientes a la industria del cemento, englobada en el subsector “73”, la industria de la cal, incluida en el subsector “74” y la industria del yeso, ubicada en el subsector “75”. Puesto que para este sector industrial, la descripción administrativa abarca muy bien a las actividades realizadas en la realidad, es fácil identificar, como se hizo en este texto, los procesos, etapas, operaciones y procesos llevados a cabo con el subsector particular al que pertenecen (esto no ocurre en todos los subsectores). Lo antes mencionado no impide que haya instalaciones que tengan procesos de 2 o más subsectores aunque la clasificación ambiental se hace

partiendo de la que se considera la “actividad principal” realizada por la empresa.

Ya que a lo largo de los procesos descritos, se tienen equipos de combustión en donde los gases producidos dependen (principalmente) del combustible usado, en el anexo III de esta guía se muestra una recopilación de los contaminantes característicos producidos según éste, de acuerdo con la base de datos SPECIATE 4.2 de la EPA, cuándo en el texto se haga la referencia “gases de combustión que dependen del combustible utilizado”, la especiación de éstos se puede consultar en dicho anexo. En el anexo II se pueden consultar los factores de emisión del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4, N_2O).



Los procesos productivos que se describen en esta guía tienen propósitos ilustrativos siendo responsabilidad del usuario reportar el proceso que corresponda a su instalación con los detalles que este contiene

A continuación se presentan los principales errores, expresados como porcentaje de los errores identificados en cada una de las Secciones de las COAs reportadas por la Industria del Cemento y la Cal del 2005 al 2009:

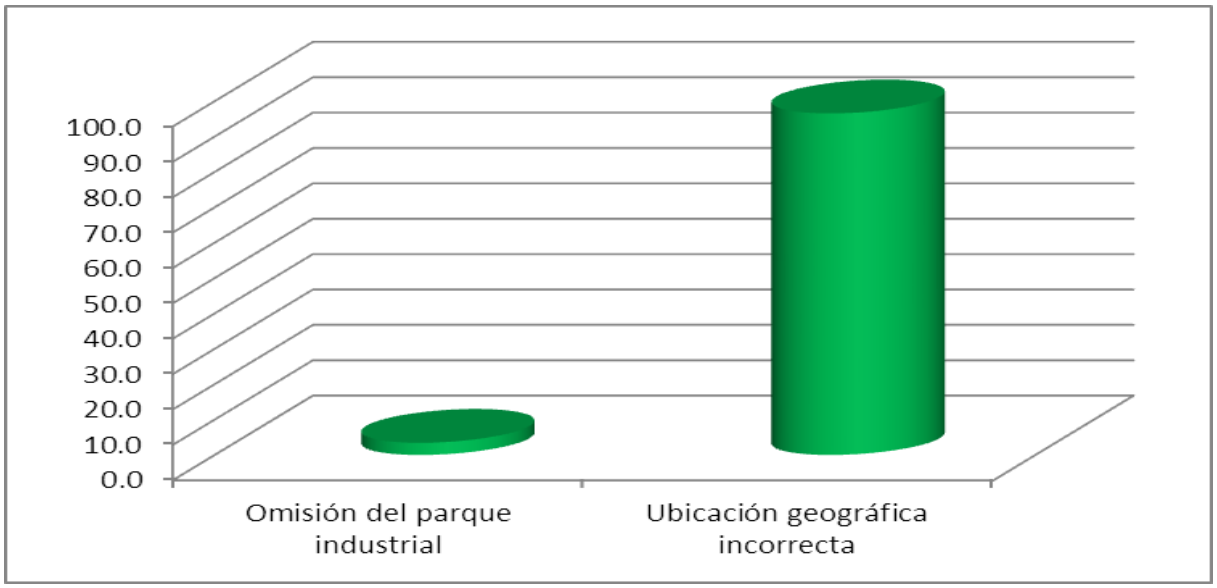


Figura 1. Errores más frecuentes en la Sección de Datos de Registro de la COA (%)

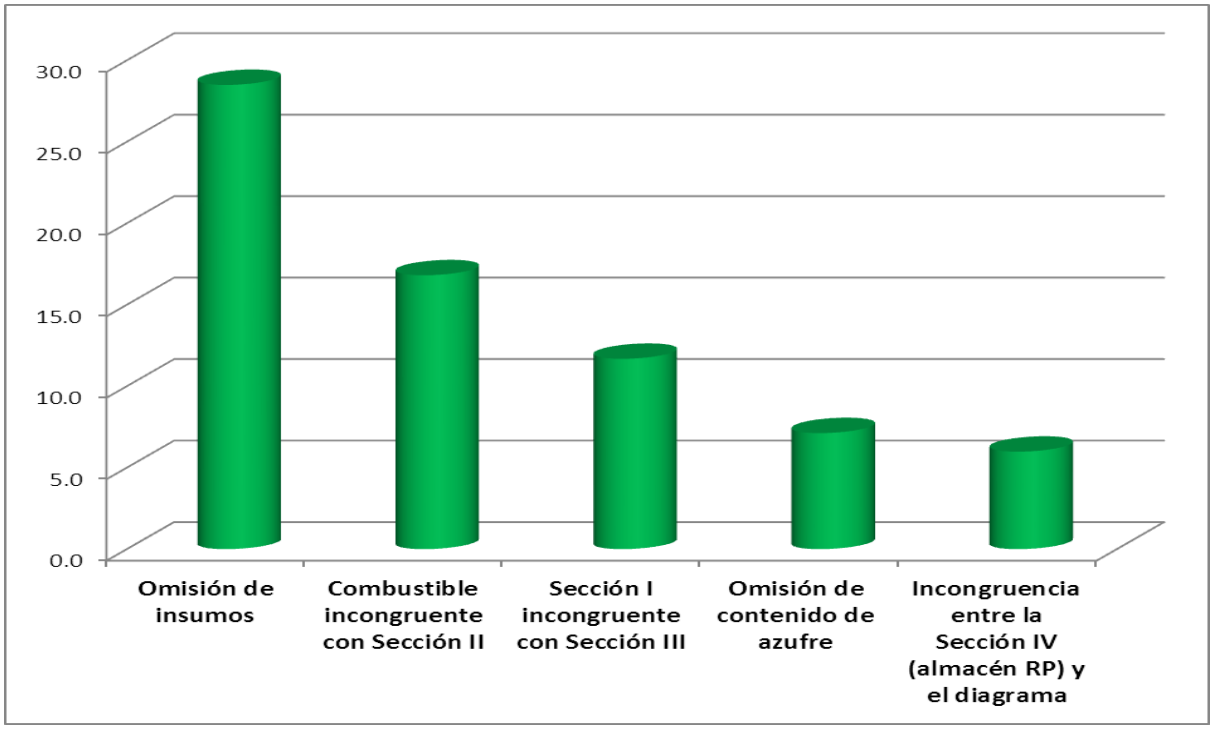


Figura 2. Errores más frecuentes en la Sección I de la COA (%)

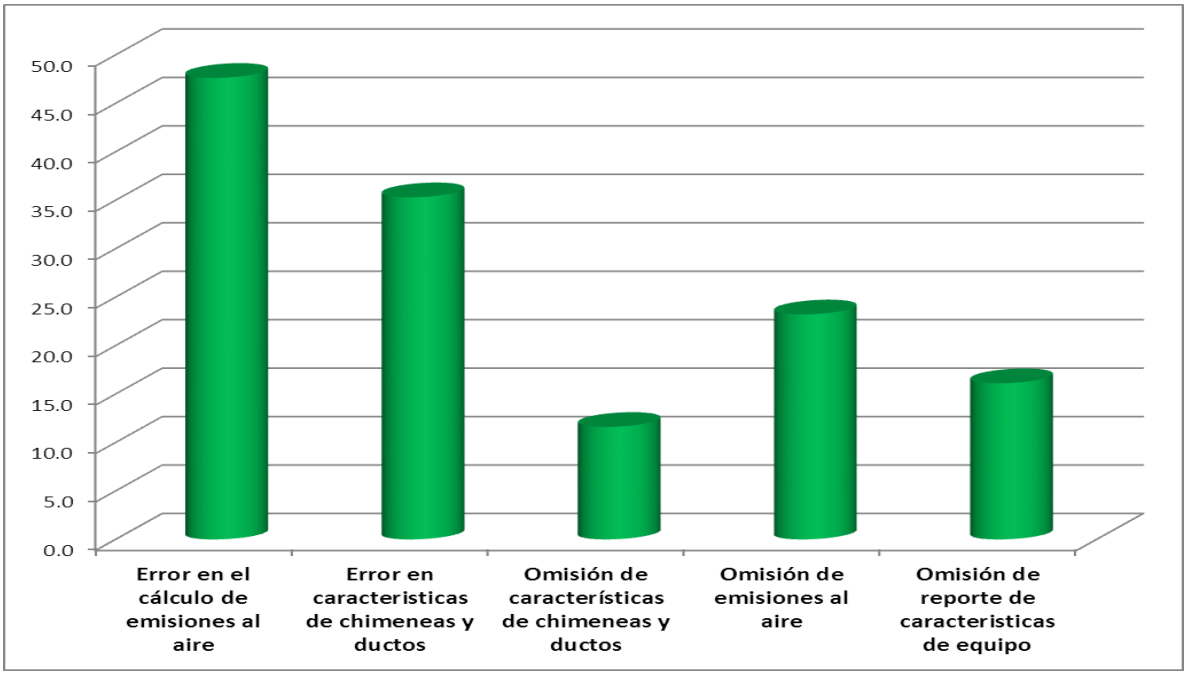


Figura 3. Errores más frecuentes en la Sección II de la COA (%)

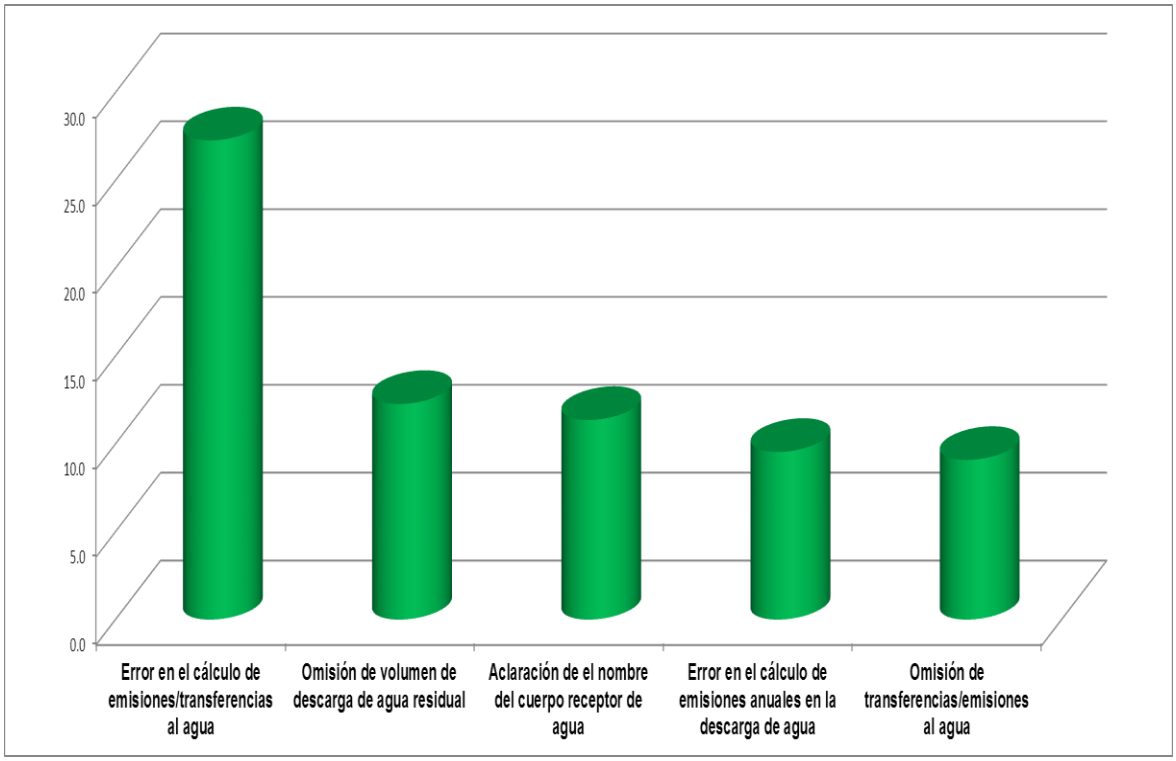


Figura 4. Errores más frecuentes en la Sección III de la COA (%)

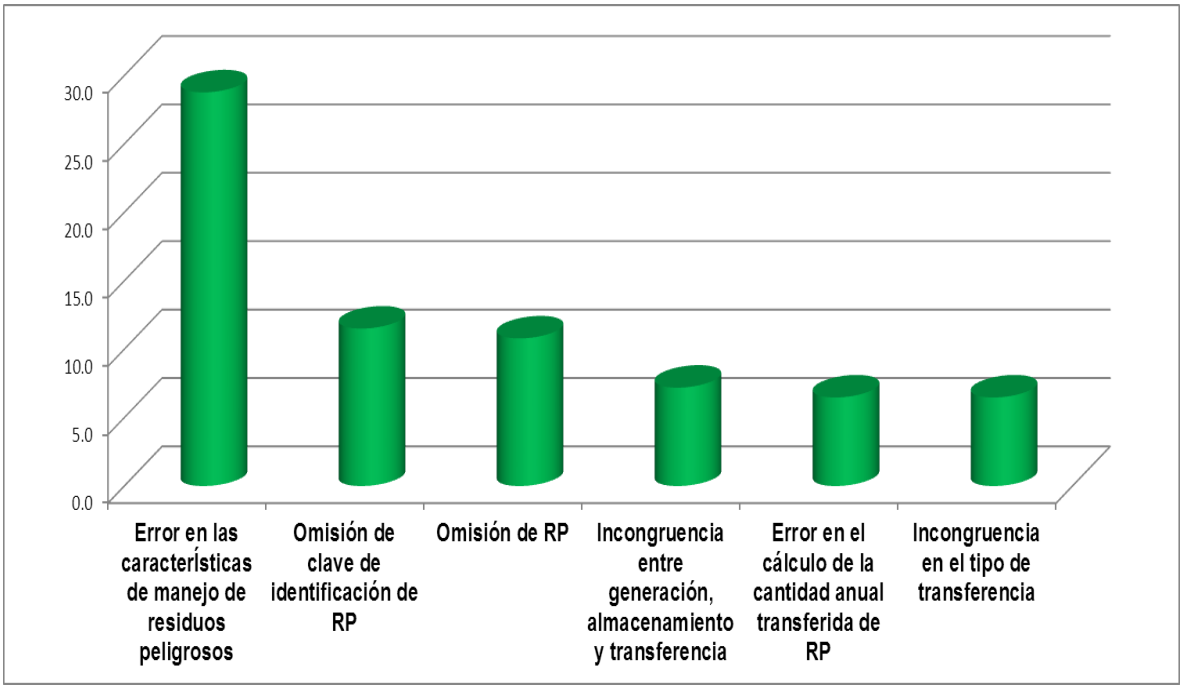


Figura 5. Errores más frecuentes en la Sección IV de la COA (%)

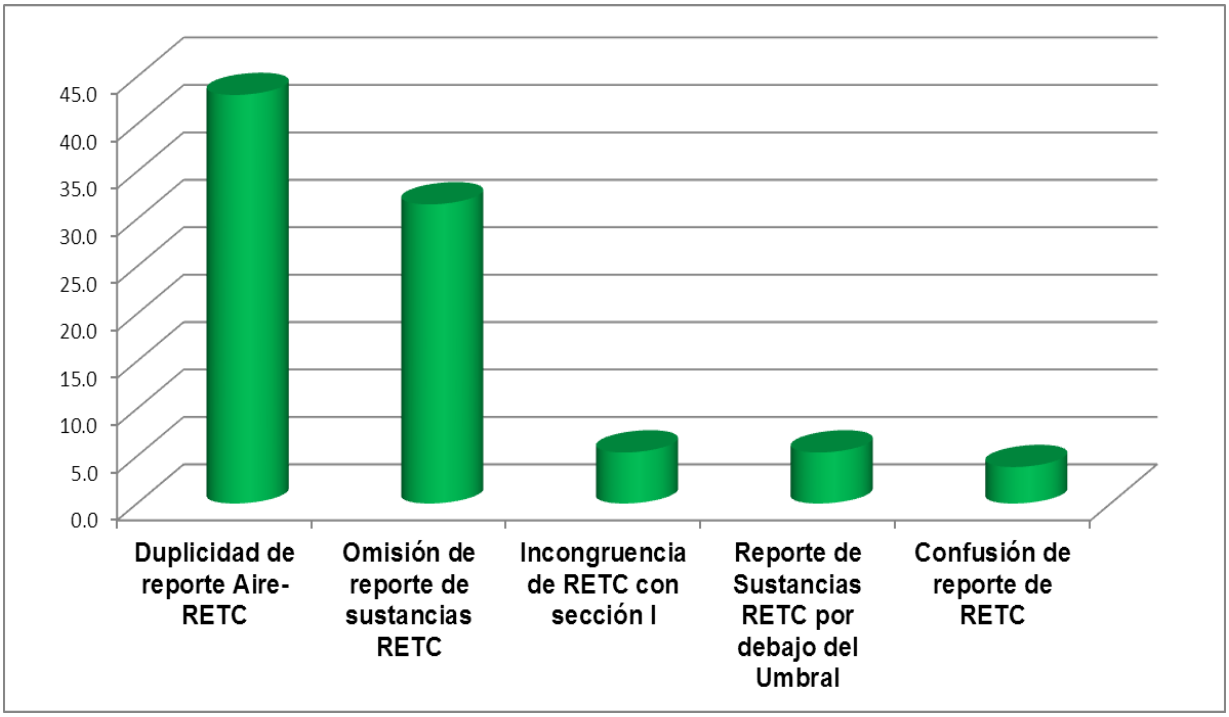


Figura 6. Errores más frecuentes en la Sección V de la COA (%)

Descripción General de los Procesos del Sector

75. CEMENTO

Existen varios tipos de cemento, de acuerdo con las necesidades de las diferentes aplicaciones. Los más comunes son (Ramones, 2010):

Cemento natural o romano. Designado con las siglas "NR", se caracteriza por su rápido fraguado (inicia en 3-5 minutos y termina en 50), alto contenido de arcilla (26 a 40%), resistencia mecánica relativamente baja y aspecto terroso. Se obtiene por la trituración, cocción (1000ºC) y reducción de la piedra caliza con arcilla; fragua en ambientes húmedos y se usa para aplicaciones similares a las del yeso.

Cemento de fraguado lento. Designado como "NL", de color gris, con un bajo contenido de arcilla (21 a 25%), la temperatura de cocción es mayor a los 1200ºC, el fraguado inicia a los 30 minutos y termina en varias horas; es un producto totalmente superado por los cementos portland.

Cemento portland. Actualmente es el que más se produce (95% de la producción en los Estados Unidos). Es una mezcla de minerales cementantes hidráulicos: silicatos de calcio, aluminatos, aluminoferritas y sulfatos de calcio; la temperatura de cocción es aproximadamente de 1550ºC. Su composición y propiedades varían con las

aplicaciones, pero los principales tipos son: I a VI, PM, IP, P, blanco y aluminoso, entre otros.

Dada la importancia del cemento portland y por ser el que más se produce en nuestro país, a continuación sólo se hará referencia a las características y proceso productivo de este material.

PRODUCCIÓN DE CEMENTO PORTLAND Y SU IMPACTO AMBIENTAL

A continuación se describe de forma general como es que se elabora esta variedad particular de cemento. Otros productos pueden compartir muchas de las características descritas para éste tipo.

Materias primas

Para producir el cemento portland se utilizan minerales no metálicos en diferentes proporciones, de los cuales se pierde alrededor de una tercera parte durante la fabricación, principalmente en la calcinación o piroproceso. Se usan más de 30 diferentes tipos de materias primas que típicamente se obtienen por minería de cielo abierto (USEPA, 1995a), los principales son:

Piedra caliza. Se extrae principalmente de la corteza terrestre donde está presente en las capas superficiales de montañas y colinas, aunque también existen depósitos de gran profundidad (a más de 200 metros). Este material representa el 80% de la escoria de cemento o *clinca* (en inglés *clinker*). La piedra que se explota debe tener más del 90-95% de carbonato de calcio ($CaCO_3$), para la producción de este cemento (SEMARNAT, 2007).

Arcilla. Son materiales de textura fina, plástica y pegajosa, cuando están húmedas; cuando están secas forman estratos duros. Para fabricar cemento se utiliza una variedad denominada *pizarra* que contiene del 45 a 65% de óxido de silicio, 10 a 15% de óxidos de aluminio, 6 a 12% de óxidos de hierro y 10% o más de óxido de calcio (generalmente tienen un pequeño porcentaje de álcalis). Para la elaboración de cemento blanco se emplea el *caolín*, arcilla con alto contenido de alúmina (Aguilera, 1989).

Arena. Su mayor componente (75 a 90%) es dióxido de silicio (SiO_2), también llamado *sílice* (Aguilera, 1989).

Hematina. Es un mineral de hierro, contiene entre 75 y 90% de óxido férrico (Fe_2O_3) (Aguilera, 1989).

Yeso. Generalmente se adiciona al *clinker*, en porcentajes entre el 4 y 6%.

Puzolanas. Se agregan al *clinker* por su contenido de óxidos de hierro, silicio y aluminio; pueden ser naturales o artificiales (CANACEM, 2011).

Otras materias primas naturales son: talco, marga, conchas de mar, argonita, roca de cemento natural (piedra caliza con impurezas), pirita, barro y esquisto entre otros. En los últimos años, las empresas cementeras han incrementado notablemente el uso de materias primas de reciclaje o subproductos de otras operaciones manufactureras como: cenizas, escamas y escorias de fundición de metales (USEPA, 1995a) y (SEMARNAT, 2007).

Para fabricar el cemento se realizan, de manera general, los procesos y actividades que se presentan en la siguiente figura y que se agrupan en cinco etapas:

- Obtención y manejo de materias primas,
- Alimentación del kiln,
- Piroproceso,
- Dosificación, molienda y mezclado,
- Embalaje de producto terminado.

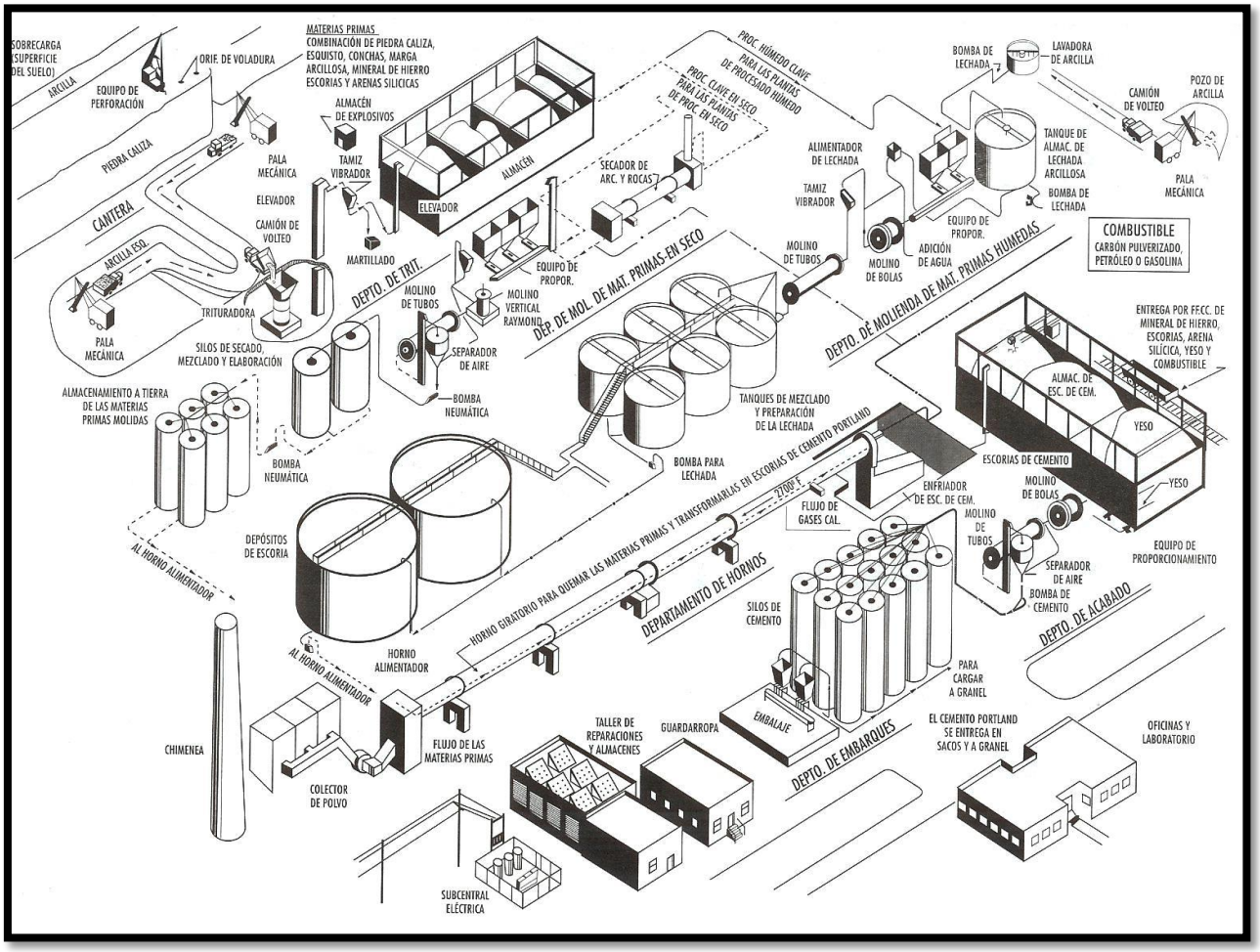


Figura 7. Esquema general de la fabricación de cemento. Tomado de (García, 2008)

Obtención y manejo de materias primas

En esta etapa se obtienen y alimentan las materias primas al proceso productivo. Entre las actividades que incluye están (SEMARNAT, 2007):

Extracción. Para extraer la piedra caliza se utiliza técnicas de minería a cielo abierto (descapote, plan de minado, barrena, voladura primaria, moneo, tumbe y rezagado). Para las arcillas generalmente es suficiente con excavar hasta el estrato arcilloso y cargar el material.

Trituración primaria. Los materiales extraídos se trituran en un molino (generalmente en la zona de extracción) y se almacenan temporalmente a cielo abierto.

Prehomogeneización. Durante la extracción y trituración los materiales se pre separan en *cortes,* de acuerdo con su composición; posteriormente se pasan por un tamiz para envira los *finos* al almacén de materias primas y los gruesos a otro molino (martillado), hasta obtener el tamaño de partícula requerido.

Almacenado. Sirve para regular la alimentación al proceso productivo.

Impacto ambiental de la obtención y manejo de materias primas

Durante la extracción se impacta el ambiente por la destrucción de la orografía, flora y fauna del lugar, el uso de explosivos, combustibles, líquidos hidráulicos y la producción de gran cantidad de partículas y posibles depósitos de mena. Mientras que la trituración y prehomogenización están acompañadas de la liberación de partículas.

Alimentación del kiln. En esta etapa se adecuan las materias primas para alimentar el horno de calcinación (*kiln* en inglés). Existen cinco técnicas para acondicionar las materias primas, pero todas con el mismo objetivo. Algunas instalaciones tienen más de un proceso de preparación, como el que se presenta en la figura anterior, que incluye un proceso húmedo y otro seco con precalentador y precalcinador. Las diferencias entre estos procesos son:

Proceso húmedo

Una de las ventajas de este proceso es la reducción de la emisión de partículas y la facilidad de manejo de la *lechada*; sin embargo, se incrementa el gasto de agua en la producción y de energía en el piroproceso. Incluye las siguientes actividades:

Lavado de arcilla. Se agrega agua a la arcilla para formar la *lechada* y eliminar materiales indeseados.

Molienda. Los materiales secos (piedra caliza y otros) se pasan por un molino de bolas para reducir y homogeneizar su tamaño.

Dosificador y tamizado. Aquí se adicionan a la *lechada* las proporciones preestablecidas de los materiales molidos y posteriormente se pasa por un tamiz vibratorio para eliminar los gruesos. La mezcla resultante tiene alrededor del 65% (USEPA, 1995a) y (SEMARNAT, 2007).

Molienda. La *lechada* pasa por un molino de tubos para reducir aún más el tamaño de partícula: alrededor de 45 micras para las calizas y 125 para los cuarzos (SEMARNAT, 2007).

Mezclado, homogeneización y almacenamiento. La *lechada* se agita para homogeneizar y se almacena lista para ser alimentada al *kiln*.

Impacto ambiental del proceso húmedo

En el dosificador y en la molienda se emitir partículas a la atmósfera (USEPA, 1995a).

Proceso seco con precalentador y precalcinador

Éste es el resultado de las mejoras continuas realizadas para aumentar la capacidad y la eficiencia en la fabricación de cemento; básicamente, consiste en el secado y molienda de los minerales en una torre donde se aprovecha el calor de los gases que salen del kiln y del enfriador de clinker (USEPA, 1995a). Este proceso incluye:

Secado. Las materias se secan con aire caliente, reduciendo la humedad a menos del 1%.

Dosificador, molienda y tamizado. Las diferentes materias primas se dosifican y mezclan en seco; en ocasiones se emplea un molino vertical antes de realizar un tamizado vibratorio para separar los materiales según su tamaño. Los *finos* son enviados a un *separador de aire* y los *gruesos* a un *molino*.

Molinos vertical y de tubos. Se emplea un molino vertical Raymond y posteriormente un molino de tubos para reducir el tamaño de las partículas y enviarlas al separador.

Separador de aire. El aire suspende las partículas que tienen el tamaño adecuado y las conduce al homogeneizador. Las partículas grandes se regresan a los molinos.

Homogeneización y almacenamiento. En un silo se mezcla y homogeniza el material mediante corrientes de aire. De aquí se envía a torres de almacenamiento.

Precalentamiento y precalcinado. Antes de ser alimentada al *kiln*, la mezcla almacenada se pasa por una torre donde circulan los gases de combustión de salida del horno y/o los gases calientes del sistema de enfriamiento del *clinker*. Además, en la base de la torre se instala un quemador que aumenta la temperatura de los gases y precalcina la mezcla que alcanza una temperatura hasta de 850ºC (USEPA, 1995a)

y (SEMARNAT, 2007).

Colector de polvo. Comúnmente se instala un sistema de puenteo (bypass) entre la torre de precalentamiento y precalcinación y la entrada del *kiln* para atrapar partículas que se regresan al proceso (USEPA, 1995a).

Proceso seco con precalentador y precalcinador

En este proceso se generan gases de combustión y partículas, pero generalmente se cuenta con suficientes equipos de control (ciclones), que recuperan y reintegran las partículas al proceso productivo. Dentro de los gases de combustión se arrastran impurezas de la materia prima y pueden encontrarse en el efluente: hidrocarburos como dioxinas, furanos, fenol, formaldehido, benceno y estireno; SO_2, NH_3, HCl y metales como Be, Hg, As, Cu, Cd, Cr, F, Pb, Mn, Zn (USEPA, 1995a) y (NPI, 2008). En los colectores de polvo (casas de bolsas) es posible que se formen dioxinas y furanos al enfriarse los gases de combustión, cuando existe una fuente de cloro (materia orgánica) y metales pesados (como el Fe, Cr, Zn, Al y Mn) que sirvan de catalizadores (PNUMA, 2005).

Piroproceso

Es la parte más importante en la elaboración del cemento. La mezcla de materias primas se transforma en clinker que está formado por nódulos esferoides con un diámetro de 0.32 a 5.1cm de color gris, de aspecto vidrioso, con propiedades cementantes (USEPA, 1995a).

El kiln es un cilindro rotatorio largo de acero cubierto con ladrillo refractario, horizontal con una ligera inclinación. Por el extremo más elevado se alimenta la mezcla de materias primas mientras que los gases de combustión fluyen a contracorriente. Cuando la mezcla contiene más humedad los hornos son más largos, con una relación longitud/diámetro entre 15:1 y 40:1; llegan a medir hasta 210m (USEPA, 1995a).

Estos hornos emplean como combustible carbón, combustóleo y gas natural, aunque recientemente se ha iniciado el uso de aceites gastados, solventes de desecho, hule y coque, ya que además de obtener el poder calorífico necesario se dispone, en forma segura, de estos residuos (USEPA, 1995a). Las etapas del horneado son función de la temperatura y se reconocen las siguientes:

Evaporación. Ocurre entre 100 y 110ºC; el agua libre se evapora.

Deshidratación. Entre 430 y 450ºC se evapora el agua que hidrataba las moléculas de minerales (sales hidratadas).

Calcinación. Alrededor de los 900ºC el carbonato de calcio se transforma en dióxido de carbono y óxido de calcio (cal viva).

Formación del clinker. Empieza a 1000-1100ºC y se completa a 1500ºC, por lo que es importante mantener esta temperatura en la sección se salida del kiln para lograr la conversión total de la materia prima. La composición típica del clinker es: 51% de alita (C_3S y $3CaO.SiO_2$), 26% de belita (C_2S y $2CaO.SiO_2$), 11% de aluminato tricálcico (C_3S y $3CaO.Al_2O_3$), 12% de fierro aluminato tetracálcico (C_4AF y $4CaO.Fe_2O_3.Al_2O_3$), además de un contenido variable de óxidos de magnesio, álcalis (K_2O y Na_2O), anhídrido sulfúrico, residuos de cal libre y óxido de aluminio (AFCP, 2011).

Enfriamiento. El clinker se pasa por enfriadores, comúnmente de verja reciprocante, planetario o rotatorio, donde se reduce su temperatura para hacerla manejable (cerca de 90ºC) con aire que se calienta y se usa para precalentar la materia prima que entrará al horno o el combustible.

Impacto ambiental del piroproceso

En el horneado (piroproceso) se producen gases de combustión cuya composición está en función del tipo de combustible usado aunque el clinker (escoria de cemento) incluye en la composición de los gases de desecho. Éstos pueden incluir: NOx, SO_2, CO, hidrocarburos (como dioxinas, furanos, benceno, formaldehido y fenol), HCl, Cl_2, NH_3. Las partículas, que contienen Sb, As, Se, Ni, Mn, Cd, Hg, Pb, Cr, Zn y sus compuestos generalmente se colectan y reintegran al proceso productivo, al menos la mayor parte (USEPA, 1995a) y (NOM-040, 2004). Las dioxinas y furanos se destruyen en las condiciones usuales de operación de un horno de cemento, sin embargo se pueden persistir en zonas de baja temperatura, turbulencia o tiempo de residencia (PNUMA, 2005).

Dosificación, molienda y mezclado

Esta es la última etapa de elaboración del cemento y consiste en:

Almacenado. El clinker enfriado se eleva a un almacén libre de humedad donde puede permanecer por largos periodos.

Dosificador. El clinker se mezcla, en dosis preestablecidas, con otros materiales como yeso y puzolanas; generalmente el cemento contiene entre un 2 y 6% de yeso.

Molienda. Una vez adicionados todos los componentes el cemento pasa por un molino de bolas para romper las aglomeraciones y posteriormente por un molino de tubos.

Separador de aire. Mediante este separador se eliminan los *gruesos* (que se regresan a los molinos) del producto final.

Almacenamiento y embalaje. El producto terminado se almacena en silos, de donde se extrae para ser empacado, encostalado o cargarlo en camiones o carros de ferrocarril.

Impacto ambiental de la dosificación, molienda y mezclado

En el dosificador, molinos y separación con aire se generar polvos que son atrapados en su mayoría (generalmente con ciclones de alta eficiencia) y se reintegran al proceso productivo. A algunos productos se les adicionan compuestos orgánicos que funcionan como agentes desairantes (fenol, dibutilftalato entre otros) para ciertas aplicaciones.

En estas operaciones de empacado y transferencia pueden emitirse cantidades importantes de material particulado.

76. CAL

Dentro de lo que se denomina comúnmente “cal”, para el industrial que la produce y para el que la usa, existe una amplia gama de tipos y usos. Los principales se presentan a continuación (Textoscientificos, 2011):

Cal viva común. Es el óxido de calcio, generalmente de alta pureza, en algunas ocasiones se conoce como cal aérea o grasa.

Cal apagada normal alta en calcio. Es hidróxido de calcio, se obtiene al *apagar* (agregando agua) la cal viva. Esta operación se utiliza en la cocción del maíz (nixtamalización).

Cal dolomítica. También llamada cal magra o ácida, contiene óxido de magnesio y óxido de calcio, MgO y CaO.

Cal apagada dolomítica. Se obtiene al agregar agua a la cal dolomítica.

Cal hidráulica. Es la que contiene óxido de calcio, alúmina y óxido de silicio, y que fragua (endurece) en aire y agua.

Cal sintética. Son mezclas de diversos materiales, como óxido de silicio y alúmina, generalmente con propiedades cementantes.

De los tipos de productos de cal descritos anteriormente, en este documento se describe la fabricación de la cal viva, la apagada y la dolomítica por ser los más usados y comunes actualmente.

PRODUCCIÓN DE CAL VIVA, APAGADA Y DOLOMÍTICA

La piedra caliza es la materia prima para la elaboración de la cal. Sin embargo, a pesar de ser comunes los yacimientos de este material, pocos de ellos tienen la pureza requerida (al menos el 50% de carbonato de calcio, $CaCO_3$). La piedra dolomita (con 30-45% de $CaCO_3$, además de carbonato de magnesio) también es

aprovechada para fabricar cal, al igual que la argonita, el talco, los corales, el mármol e inclusive conchas de mar (USEPA, 1995d).

El proceso de fabricación de cal es parecido al del cemento, a continuación se muestra, en la siguiente figura, un esquema general de éste:

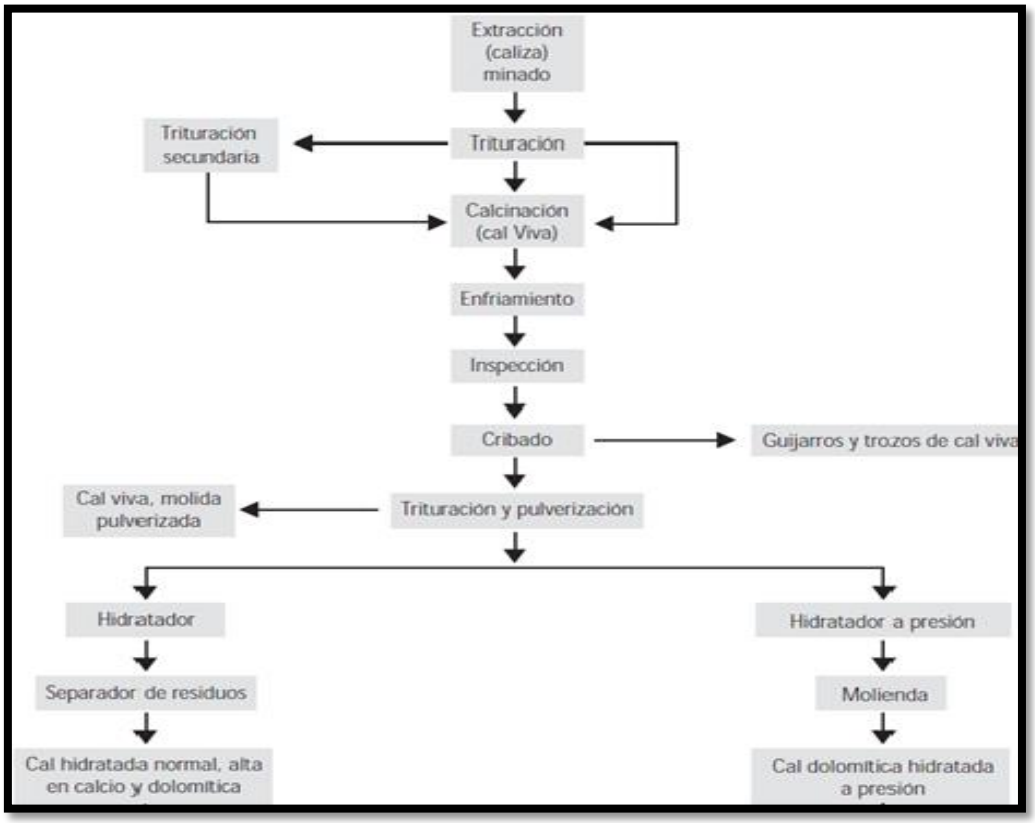


Figura 8. Esquema general del proceso de producción de cal. Modificado de (SEMARNAT, 2007)

Extracción y trituración

Estos procesos son los descritos para la producción de cemento. Las partículas que se obtienen de la trituración secundaria tienen diámetros entre 0.64 y 6.4cm (USEPA, 1995d).

Calcinación

En esta etapa el carbonato de calcio se transforma en óxido de calcio (a temperaturas superiores a 900ºC, empleando un kiln (descrito en la fabricación de cemento) o los llamados “shaft kiln”. Estos, son hornos kiln verticales que se cargan por la parte superior y las materias primas se calcinan mientras descienden; son más eficientes energéticamente que los horizontales pero su capacidad de producción menor, además de que no operan con carbón como combustible (USEPA, 1995d). Actualmente se investiga e inicia el uso de otros tipos de hornos para este proceso, como: kilns de centro rotatorio, de cama de lecho fluidificado, verticales de flujo

paralelo regenerativo, anular vertical, vertical de altas temperaturas (hasta 2000ºC) y vertical de cámaras.

Impacto ambiental de la calcinación

En esta etapa se generan gases de combustión según el tipo de combustible utilizado y partículas solidas suspendidas (USEPA, 1995d) y (SEMARNAT, 2007). Al igual que en los hornos de cemento pueden estar presentes: NOx, SO_2, CO, hidrocarburos (como dioxinas, furanos, benceno, formaldehido y fenol), HCl, Cl_2, NH_3. Las partículas, que contienen Sb, As, Se, Ni, Mn, Cd, Hg, Pb, Cr, Zn y sus compuestos generalmente se colectan y reintegran al proceso productivo (USEPA, 1995a) y (NOM-040, 2004).

Enfriamiento

El material que sale del horno, pasa a una cámara donde se sopla aire frio que retira el calor del material, este aire se lleva al horno donde se utiliza como aire secundario o como aire de combustión.

Inspección

Se hace con el fin de eliminar los rastros de materia prima sin calcinar, de encontrarse se regresan al horno (SEMARNAT, 2007).

Cribado

Una vez el material está frío y sin rocas sin calcinar, se lleva a una criba para separar el polvo fino (cal) de los trozos o aglomeraciones más grandes, que se llevan a un molino para triturarlas, pulverizarlas y reingresarlas al proceso (SEMARNAT, 2007).

Del cribado se obtiene, como producto comercializable, cal viva. Durante la trituración y la pulverización puede haber emisión de partículas.

Hidratación

Cuando el producto final es cal hidratada (cal apagada), la cal viva se lleva a un equipo en donde se le agrega agua y posteriormente se pasa por un separador de residuos. Si el proceso manejó cal dolomítica se emplea un hidratador a presión y posteriormente el material se muele para obtener la cal dolomítica hidratada (SEMARNAT, 2007). Ambas reacciones de hidratación son exotérmicas.

Envase y embarque

Los tres productos de este proceso: cal viva, cal hidratada normal y cal dolomítica hidratada, se llevan a tolvas y de ahí se llenan sacos o contenedores para transportarlos al mercado (SEMARNAT, 2007). En el vaciado y transporte se puede emitir cantidades importantes de partículas.

76. YESO

Igual que el caso de la cal, lo que comúnmente se conoce como “yeso” es hoy en día, una familia de materiales que se clasifica y usa según las propiedades que contiene, los principales productos de yeso son los siguientes (Ramones, 2010):

Yeso natural. Es un mineral presente en rocas sedimentarias *cársticas* (piedra de yeso, aljez y anhidrita, que contienen sulfato de calcio, $CaSO_4.2H_2O$), formadas por la acción del clima sobre rocas calcáreas, calizas y dolomitas. Se utiliza en fertilizantes como fuente de calcio, en la fabricación de cemento portland como agente retardador del fraguado, en la fabricación de ácido sulfúrico y como fundente en la industria metalúrgica.

Yeso artesanal. Su elaboración puede incluir un proceso de cocción y la adición de materiales como arcillas y minerales, generalmente usado para acabados y artesanías, se le conoce coloquialmente según su color como yeso negro, rojo o blanco.

Yeso industrial. También llamado escayola, yeso cocido o stucco, es uno de los más usados en la construcción. Se puede encontrar en forma natural (sulfato de calcio hemihidratado, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) en la basanita pero es muy poco común.

Yeso especial. Es yeso natural o industrial al que se agregan aditivos especiales para modificar sus propiedades mecánicas, ópticas, químicas, etc.

Yeso artificial. Así se le llama al sulfato de calcio producido como subproducto de otros procesos industriales, como: la desulfuración de combustibles fósiles, la elaboración de ácido fosfórico para fertilizantes) y de ácido cítrico. Sus usos son parecidos al yeso natural y como materia prima para yesos industriales y especiales.

Por ser el más común, a continuación se describe, el proceso de fabricación del yeso industrial, el cual tiene importantes semejanzas con la producción de cal y cemento (Ramones, 2010).

PRODUCCIÓN DE YESO INDUSTRIAL Y PRODUCTOS HECHOS A PARTIR DE ESTE MATERIAL

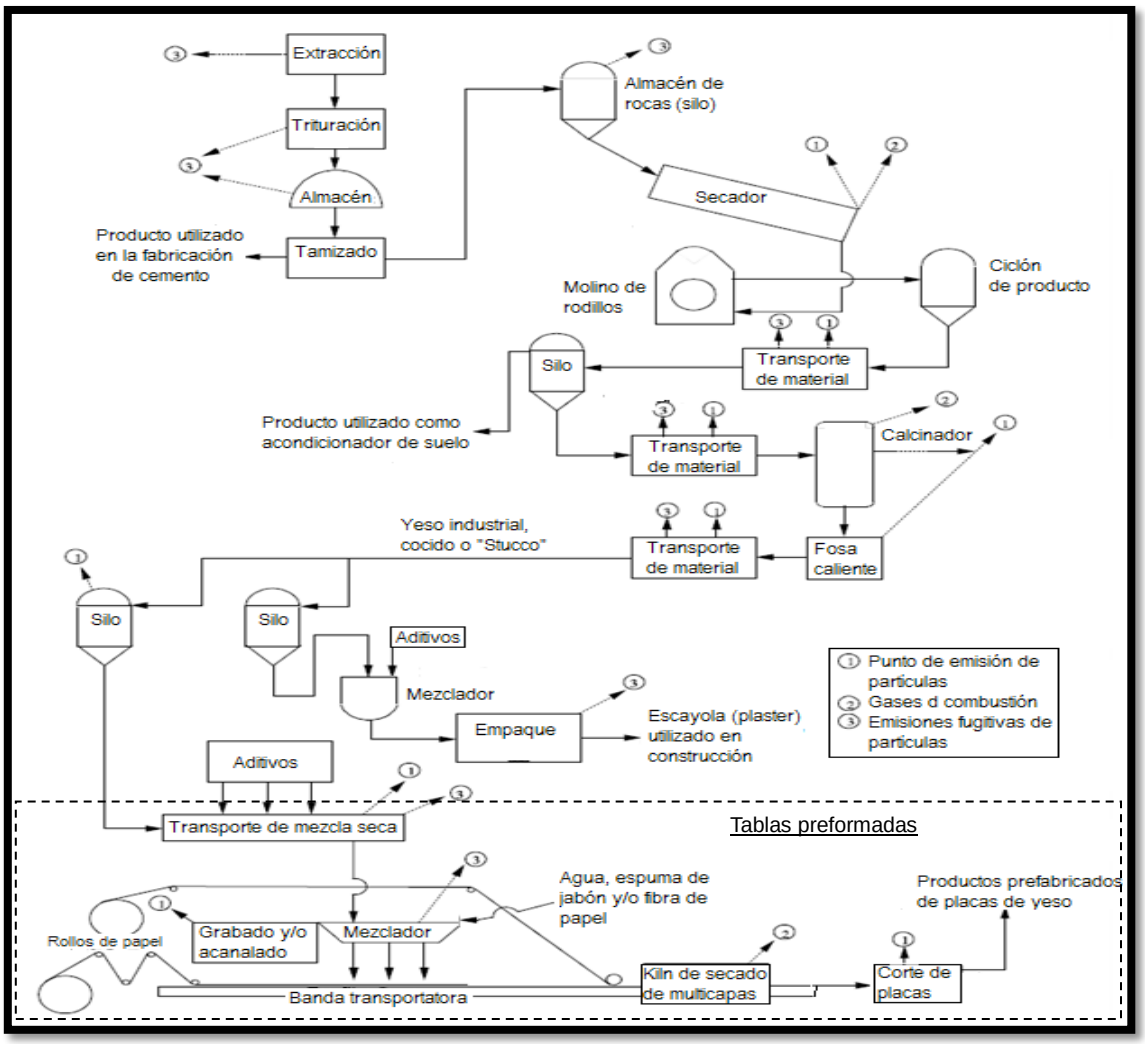


Figura 9. Esquema general del proceso de fabricación de productos de yeso. Modificado de (USEPA, 1995c)

Extracción, triturado, almacenado, tamizado y almacén de rocas

Estos procesos son como los descritos para la fabricación de cemento. Las rocas extraídas tienen un diámetro promedio de 50 cm, en la trituración se reduce ésta a 10cm y en tamizado se selecciona el yeso natural que seguirá el proceso (USEPA, 1995c).

Secado y molienda

Generalmente los materiales llegan con una humedad mayor al 0.5% que se reduce en un secador rotatorio o un molino de rodillos con aire caliente, donde se reduce el tamaño de partícula a 100 mesh (149 micrones).

Separador de aire

Se emplea aire para separar las partículas suficientemente finas (yeso pulverizado) y el resto se regresa al molino. El yeso resultado de esta etapa puede ser vendido como acondicionador de suelos (USEPA, 1995c).

Transporte y almacenado

El yeso pulverizado que seguirá el proceso se transporta a silos de almacenamiento por diferentes formas, los equipos más comunes son los transportadores de tornillo y los de cubo (USEPA, 1995c). Esta operación puede emitir partículas a la atmósfera.

Calcinado

El polvo de yeso se calcina en un horno de tetera (kettle), un horno flash o un molino de impacto (en donde el secado, molido y calcinado se hace en forma simultánea). A temperaturas entre 120 y 150ºC, se pierde un 15% de agua y se forma yeso industrial. Si la temperatura está entre 107 y 200ºC se obtiene un producto de fraguado más rápido; entre 200 y 300ºC el producto es de fraguado rápido pero de baja resistencia mecánica; entre 500 y 700ºC se obtiene el yeso anhidro o extra cocido ($CaSO_4$) utilizado como reactivo químico, que no fragua y se conoce como yeso muerto; entre 800 y 1000ºC se forma el yeso hidráulico normal; ente 1000ºC y 1400ºC se forma el yeso hidráulico de fraguado rápido con cal libre (CaO) (Ramones, 2010) y (USEPA, 1995c).

Para hacer yeso de alta resistencia mecánica y baja porosidad (llamado alfa), muy utilizado en moldes, se inyecta vapor durante la calcinación o se hace una lechada y se calcina a baja presión (SEMARNAT, 2007).

Durante la etapa de calcinación se emiten gases de combustión y partículas suspendidas.

Enfriado y almacenado

Una vez que el estuco es manejable, se transporta a silos de almacenamiento antes de seguir adelante en la fabricación de placas de yeso o de *escayola* (USEPA, 1995c).

Mezclado y empaque

Para hacer escayola, se agregan diversos aditivos secos al estuco. Los materiales bien mezclados (homogeneizados) se envían posteriormente a la sección de empaque donde se encostalan o se venden a granel (USEPA, 1995c).

Tablas preformadas

El estuco seco se pasa a una banda de transporte en donde se agregan y se mezclan aditivos como: perlita, almidón, fibra de vidrio y vermiculita entre otros. A la mezcla se agrega agua, espuma de jabón y/o fibra de papel y se distribuye sobre una

hoja de papel; se cubre con otra hoja de papel y se aplana con un rodillo. Las hojas pueden ser previamente grabadas o acanaladas para darle a la placa la textura y el arte deseado. La hoja terminada se envía a un horno de secado y una vez lista se envía a cortado y empaquetado (USEPA, 1995c).

SERVICIOS AUXILIARES

Una parte importante en cualquier establecimiento industrial, es el área de administración y servicios auxiliares. En la industria en general, las características especiales, ubicación, distribución e incluso la existencia misma dentro de cada sitio de trabajo, varían ampliamente según las necesidades y condiciones particulares, por lo que no es posible elaborar un diagrama general. Para el presente documento se consideró incluir, sólo de manera general, los siguientes elementos:

- Laboratorios,
- Granjas de tanques de almacenamiento y almacenes de insumos,
- Operaciones de transporte de hidrocarburos y otros compuestos,
- Vehículos de transporte y carga usados,
- Almacén temporal de residuos peligrosos,
- Planta desmineralizadora de agua,
- Planta de tratamiento de aguas residuales,
- Calentadores y equipos de combustión,
- Mantenimiento,
- Servicios generales,
- Sistemas contra incendios,
- Sistemas de gas inerte,
- Quemadores elevados,
- Quemadores de fosas,
- Sistema neumático,
- Torres de enfriamiento de agua,
- Motores de compresores y bombas.

Laboratorios. Se encargan del control de calidad de las materias primas, verificar las propiedades químicas de los combustibles, y granulométricas en el caso del carbón; identificación de residuos y las características del agua que se emplea para producir vapor entre otros.

Algunos artículos usados en estas instalaciones laboratorios utilizan artículos de asbesto para hacer sus pruebas como rejillas para pruebas de combustión, calentamiento etc.

Nota: Se puede consultar el listado 2 de la NOM-052 SEMARNAT-2005, los residuos que correspondan a la descripción NE01, NE02 o NE03 son Residuos Peligrosos (RPs) aquellos que contengan asbesto inmerso en el seno de otros materiales de tal forma que no sean fácilmente liberados no son RPs.

En caso de tener un residuo con asbesto y ser RP, para efectos del RETC, se debe

reportar la masa total de dicho residuo en la sección 4.1 y en la 5.2 la masa de asbesto contenida, el contenido de asbesto en un producto puede ser consultado con el fabricante.

Granjas de tanques de almacenamiento y almacenes de insumos. Estas áreas incluyen, para este sector, silos para almacenar sólidos (arcillas, piedra caliza, yeso etc.) y tanques para almacenar los combustibles y otros insumos, los productos generados (cemento por ejemplo) también requieren de almacenes y/o silos de producto terminado. Dependiendo de las necesidades particulares de cada lugar de trabajo, será la configuración de estas áreas. Se recomienda tener áreas separadas y bien señalizadas para cada una de las diferentes zonas (o almacenes) existentes en el sitio.

Si existen granjas de tanques (o algunos tanques simplemente) de combustibles líquidos se desprenden emisiones de compuestos orgánicos totales (TOCs), compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos orgánicos no volátiles (noCOVs), el AP-42 en su sección 7.1 describe estos equipos (tanques horizontales, con techo flotante externo, interno, fijo, a presión, de espacio variable de vapor etc.) así como una forma de estimar sus emisiones por trabajo (operaciones de llenado y vaciado) y por la sola contención de líquidos orgánicos volátiles (standing losses). Estas estimaciones requieren un conocimiento de las características principales del tanque, el líquido volátil contenido y manejado, condiciones ambientales y fenómenos de transferencia de materia (y energía), el software “TANKS” de la EPA, contempla lo mencionado y es de distribución y uso gratuito (USEPA, 2006).

Operaciones de transporte de hidrocarburos y otros compuestos. En muchas centrales de producción de energía eléctrica, se utilizan combustibles fósiles diversos que sirven de fuente de energía para generar electricidad y se transportan y distribuyen a través de camiones, pipas, ferrocarril, barcos y tuberías, desde los cuales se pueden emitir hidrocarburos a la atmósfera.

Aunque no es dirigido para este sector, el AP42 sección 5.2 (USEPA, 2011), describe las operaciones de carga, transporte y descarga de combustibles y una forma de estimar las emisiones correspondientes. Esta información puede ser útil para algunas empresas o partes de ella tal vez. Para el resto de las operaciones de transporte de sustancias químicas sobre las que no hay información, queda en las empresas la oportunidad de estimar las emisiones de contaminantes y si es posible, el desarrollo de una metodología de estimación (además de realizar la operación en forma eficiente y segura).

Vehículos de transporte y carga usados. Como barcos, helicópteros, carros, montacargas, grúas entre otros, generan gases de combustión según el combustible utilizado, el establecimiento es responsable de éstos (o de la empresa a la que pertenezcan), por lo que deberá reportar el combustible empleado y las emisiones relacionadas, el AP42 en su volumen II trata sobre la estimación de las emisiones de fuentes móviles.

Para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para transportes. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Almacén temporal de residuos peligrosos. Esta área dependerá de la instalación, puede incluir material eléctrico (balastaras, transformadores, algunos tal vez todavía contengan BPC), piezas de material aislante (algunos pueden contener asbestos), material impregnado con compuestos químicos usados (aditivos contra la incrustación, pulido de agua de calderas etc.), contenedores con insumos utilizados en diversos procesos, aceites dieléctricos, aceites lubricantes gastados provenientes de equipos rotatorios como compresores y bombas, purgas de torres de enfriamiento, tanques contenedores, acumuladores y otros equipos, lodos de tratamiento de aguas entre otros.

Planta desmineralizadora de agua. Los generadores de vapor, turbinas, equipos de calentamiento, calderas, requieren de agua tratada (libre de sales minerales), para evitar incrustaciones; por lo que es común que las instalaciones industriales poseen su propia planta de acondicionamiento del agua de proceso. Estas plantas producen arenillas o lodos que contienen los minerales retirados del agua.

Planta de tratamiento de aguas residuales. Se encargan de eliminar o reducir los contaminantes presentes en el agua que viene de los servicios administrativos, baños y cocina básicamente, para las instalaciones de proceso, estas plantas pueden incluir otras unidades adecuadas para el tipo de influente a manejar, cuando es conveniente, existen unidades o plantas completas específicas para tratar residuos líquidos de procesos particulares.

Las emisiones al aire provenientes de estas plantas, son principalmente gases de efecto invernadero, principalmente el metano, proveniente de procesos biológicos, que puede ser colectado y utilizado como fuente de energía o por lo menos debe de ser conducido a un quemador elevado para ser destruido, también pueden generarse CO_2 y N_2O aunque en menor grado. Las emisiones al aire de estas plantas se detallan en el AP42, sección 4.3, programa WATERS9 de la EPA, disponible sin cargo, ayuda a estimar estas emisiones (USEPA, 1998b).

Las descargas (emisiones) de aguas tratadas pueden incluir grasas y aceites, sólidos suspendidos totales, nitrógeno total, fosforo total, metales pesados (como el As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), materia orgánica (medida como DBO) entre otros. Se espera que los parámetros de descarga estén dentro de las regulaciones y normatividad correspondiente, para el reporte de la COA se deben de reportar todos los contaminantes que se existan (o se detecten), no solo aquellos obligados por la ley, los contaminantes no normados se pueden estimar mediante factores de emisión, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.

El Uso de agua y generación de agua residual relacionado con las centrales

eléctricas se deriva principalmente del gran volumen que requieren. En estas industrias se utiliza agua para:

- *Generar vapor*, aunque es un circuito cerrado siempre hay pérdidas que se reponen en el condensador.
- *Torres de enfriamiento*. El agua de los condensadores se enfría en las torres y se evaporan grandes cantidades.
- *Sistemas abiertos de enfriamiento*. Sustituye a las torres de enfriamiento, toma agua de una fuente, se utiliza en el condensador de vapor de baja y se regresa a la fuente u otro cuerpo de agua; utiliza volúmenes muy elevados.
- *Control de temperatura* de los gases en las turbinas de gas. El agua se usa para reducir las emisiones de NOx y mejorar la eficiencia de la turbina.

El volumen total de agua aprovechada varía mucho según el tipo de instalación; por ejemplo, existen termoeléctricas que evaporan 10 litros de agua por segundo, mientras que otras evaporan más de 400 l/s. Una causa de esta diferencia es que existen plantas que emplean aire en los condensadores y no tienen torres de enfriamiento (Medellin, 2001); pero, aunque emplean menos agua son más costosas porque requieren una mayor área de transferencia de calor y consumen energía para mover el aire.

Para el caso de las plantas geotermoeléctricas, es común encontrar pozos inyectores de agua que regresan este liquido al subsuelo y así, mantener el acuífero cargado para seguir aprovechando la energía de la tierra, las condiciones de descarga de estas aguas difieren significativamente de las que aplican para otros tipos de instalaciones.

Nota: El agua de abastecimiento puede traer ya concentraciones de algunos de los “contaminantes” presentes en las descargas, (como por ejemplo metales pesados), algunas instalaciones hacen la medición de especies químicas presentes en descargas y en agua de entrada para estimar qué tanto de dichas especies químicas se “agregó” durante el proceso productivo, la aclaración se hace ante la CONAGUA y se reporta la “emisión” del agua de la descarga en la sección 3.2.3 si la diferencia no rebasa el umbral (en el caso de sustancias RETC), si es igual o mayor a éste, entonces se reporta en la tabla 5.2, para contaminantes no RETC todo reporte va en la tabla 3.2.3.

<u>*Calderas y equipos de combustión*</u> Como se vio previamente, estos equipos son esenciales en este sector (aun) puesto que en ellos se genera la energía térmica proveniente de los combustibles que posteriormente es transformada en energía eléctrica. Además se usan para precalentar algunos combustibles (solo si es necesario) para proporcionar agua caliente al personal, a los talleres y a la cocina y oficinas generales.

El agua para la generación de vapor se acondiciona para evitar la incrustación, algunos de los insumos utilizados son el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH,

tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como “morfolina”), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas de tolitriazol entre otros.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Planta auxiliar de generación de energía eléctrica. Dada la importancia de mantener un proceso continuo, muchas plantas que operan con suministro externo, también cuentan con una planta auxiliar o incluso son totalmente autosuficientes en este aspecto, produciéndola a partir de los combustibles fósiles como combustóleo, diesel, gas natural, entre otros, generando gases de combustión según el tipo de combustible usado y el equipo empleado. En este sector es posible cogenerar energía eléctrica y vapor que se puede usar en las instalaciones o exportar.

La mayoría de los motores y equipos de una planta trabajan con 440V o 220V y 3 fases, y para el área administrativa, laboratorios y equipos menores se usa una fase y 110V.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Mantenimiento. Hace referencia al área en donde se tienen los equipos, máquinas, herramientas y personal para dar mantenimiento preventivo y correctivo a las partes del proceso. Algunas instalaciones subcontratan estos servicios. Los residuos y emisiones al agua y aire son muy variados según el tipo de industria en que operen, de forma general puede haber emisiones de soldadura, solventes, grasas y aceites gastados, estopas, trapos y esponjas con éstos materiales. Otros residuos pueden

incluir equipo eléctrico usado (con BPC por ejemplo), lodos de purgas de equipos (por ejemplo, el lodo de celdas de cloro álcali con electrodos de grafito contienen dioxinas y furanos), soluciones de lavado gastadas (con solventes) entre muchos otros.

Servicios generales. Esta parte incluye servicios administrativos, oficinas, sanitarios, baños, limpieza general (barrer, trapear, sacar la basura etc.), aire acondicionado, jardinería, etc. de estas instalaciones suelen producirse residuos sólidos municipales (basura común).

Cada establecimiento puede elegir como subdividir y reportar los servicios auxiliares que posee, sin perder de vista que la afectación ambiental de éstos es el principal criterio para su reporte dentro de la COA.

Sistemas contra incendios Instalados para combatir cualquier conato de incendio, siempre se mantienen en condiciones de operación, indispensables en cualquier instalación de producción.

Las bombas generalmente son movidas por motores de combustión interna para mantenerlas disponibles siempre, éstos generan gases de combustión. El uso de insumos contra incendio en la industria química es necesario, al menos en algunas instalaciones.

Torres de enfriamiento de agua. Las torres de enfriamiento son usadas ampliamente en instalaciones de petróleo (sobre todo refinerías y petroquímicas) y en algunas plantas químicas para transferir energía de “desecho” al medio ambiente, dado que no siempre es posible utilizar agua de enfriamiento de un solo paso (se toma del medio ambiente, se utiliza y se regresa al medio ambiente), muchas instalaciones tienen que utilizar estas torres para reutilizar el agua.

Para el caso de las torres de enfriamiento de refinerías se cuenta con más estudios de su impacto ambiental y estimación de emisiones. La estimación de emisiones de estas instalaciones se deja a los recursos de la empresa. El AP42 sección 5.1 “Petroleum Refining” tal vez pueda servir de algo. Si alguna planta química utiliza este tipo de instalaciones y ésta es proclive a generar emisiones de algún tipo, dicha empresa, pudiera desarrollar una metodología de estimación de emisiones que pudiera servir a la autoridad y al sector a llevar un mejor registro de emisiones contaminantes para disminuirlas en lo posible (USEPA, 2000d).

En estas instalaciones es necesario evitar la proliferación de organismos mediante algún método de desinfección, generalmente agregando algún insumo al agua; como el bromo, ionización de Cu/Ag, dióxido de cloro e hipoclorito de sodio entre otros (LENNTECH, 2010).

También es necesario evitar incrustaciones, algunos de los insumos utilizados son el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH, tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como “morfolina”), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas

de tolitriazol entre otros. Los lodos filtrados generalmente tienen metales como el Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, y restos de químicos de control usados (DQO).

Motores de compresores y bombas. Estos equipos son encontrados en general en la industria y sirven para mover fluidos diversos necesarios para las actividades realizadas. Las turbinas de gas y motores reciprocantes alimentados con gas natural son más confiables y fáciles de mantener que los equivalentes motores de combustión interna, por lo que estos últimos solo se usan en ciertos casos.

Las emisiones al aire son los gases de combustión según el combustible utilizado que por lo general es gas natural, los motores reciprocantes generan emisiones significativamente mayores que las de las turbinas.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

INFORMACIÓN TÉCNICA GENERAL

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se solicita toda aquella información relacionada con el proceso: insumos, productos y subproductos, así como el consumo energético del establecimiento o industria. Incluye el diagrama de funcionamiento, información esencial para la vinculación, comprensión y validación de datos en las diferentes secciones de la Cédula de Operación Anual.

En el recuadro siguiente se presenta la recopilación de la información que se requiere, las fuentes de ella, los errores más comunes y los ejemplos y formatos de bitácora sugeridos para arreglar el problema y para la recopilación de datos.

Recuadro C. Información para reportar la Sección I de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Apartado 1.1 Operación y funcionamiento	
Información que se solicita: Información relacionada con el proceso industrial	
• **Documentos de soporte y referencias:** diagramas de flujo de proceso (DFPs), diagramas de tuberías e instrumentación (DTIs), formato de solicitud del trámite de la Licencia Ambiental Única (LAU), licencia de funcionamiento, Lista de equipos	
• No se indican todos los equipos y actividades donde hay emisiones y transferencias • No existe un flujo en el diagrama (omisión de flechas) • No hay relación entre los puntos de generación y puntos de emisión • Omisión de simbología de entradas y salidas en las etapas de proceso • No hay congruencia entre el los puntos de generación y de emisión (en el diagrama) y la información de la Sección II • Omisión del reporte de los equipos especificados en la en la Licencia como equipos, maquinaria o actividad ⚠ El apartado 1.1 está vinculado con las secciones I y II por lo que si el diagrama de operación y funcionamiento está mal, no se podrán reportar correctamente las tablas de las secciones referidas.	**Algoritmo 1.1** Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento **Figura 5** Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1 **Ejemplo 1.1** Diagramas de operación y funcionamiento **Figura 6** Ejemplo de un diagrama de operación y funcionamiento de un proceso de elaboración de cal **Figura 7** Imagen de la hoja de cálculo usada como apoyo para elaborar el diagrama de funcionamiento (apartado 1.1)
Tabla 1.2 Insumos	
Información que se solicita: No. CAS, nombre comercial y químico, estado físico, forma de almacenamiento y datos de consumos anuales de insumos.	
Documentos de soporte y referencias: información de compras, almacenes e inventarios, hojas de datos de seguridad de los materiales (MSDS por sus siglas en inglés).	
• No se reportan los insumos. ⚠ Se deben reportar todas las materias primas e	**Recuadro 1** Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
insumos utilizados en el proceso productivo y en los servicios auxiliares, incluyendo aquellas que son RETC • Se reportan combustibles usados para generar energía como insumos, ⚠ Éstos se reportan en la tabla 1.4 • ⚠ El consumo de agua sólo se reporta en esta tabla cuando se trata de una materia prima y forma parte del producto final. Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	
Tabla 1.3 Productos y subproductos	
Información que se solicita: nombre del producto o subproducto, estado físico, forma de almacenamiento capacidad de producción instalada y producción anual	
Documentos de soporte y referencias: Certificados de calidad de productos y subproductos, registros de producción y ventas	
• Omisión del reporte de productos y subproductos, o bien los reportan incompletos • La producción anual reportada es mayor que la capacidad instalada. ⚠ Cuando la producción anual sea mayor a la autorizada en la Licencia otorgada por la SEMARNAT se deberá tramitar la actualización de dicho documento. ¡La producción anual no debe rebasar la capacidad autorizada en la Licencia! • Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	**Recuadro 2** Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos
Tabla 1.4.1 Consumo anual de combustibles para el uso energético	
Información que se solicita: área de consumo, tipo de combustible, contenido de azufre del combustible y consumo anual.	
Documentos de soporte y referencias: recibos de compra de combustibles, facturas, certificados de calidad de los combustibles y hojas de datos de seguridad	
• Omisión del reporte del combustible utilizado • Omisión del reporte de % o contenido de azufre del combustible, ⚠ mismo que es obligatorio para los combustibles sólidos y líquidos. • ⚠ Considerar en el reporte de los combustibles, desagregar (ponerlos por separado) los consumos que se tienen en proceso, servicios auxiliares y autogeneración de energía eléctrica	**Algoritmo 1.4.1-1** Consumos de combustible a partir de la medición directa **Recuadro 3** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa **Recuadro 4** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa **Algoritmo 1.4.1-2** Consumos de combustible a partir de compras y facturación **Ejemplo 1.4.1-2** Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación **Figura 8** Imagen de una hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar **Algoritmo 1.4.1-3** Estimación indirecta por energía

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	consumida teórica y poder calorífico **Ejemplo 1.4.1-3** Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico **Figura 9** Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1
Tabla 1.4.2 Consumo anual de energía	
Información que se solicita: consumos de energía (suministro externo)	
Documentos de soporte y referencias: recibos de consumo de energía eléctrica	
Omisión del reporte de consumo de energía eléctrica	**Recuadro 5** Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Metodologías de estimación y algoritmos de cálculo

En esta parte del documento se plantean (a manera de sugerencia) varias formas de procesar la información para llenar adecuadamente la sección I a V de la COA, con el fin de facilitar el reporte adecuado de la COA y así contar con información confiable.

Las compañías, datos y cantidades presentes en los ejemplos de este documento, fueron determinadas de forma arbitraria basándose en la información encontrada en la literatura al respecto, buscando solamente crear un escenario adecuado para explicar claramente alguna metodología, algoritmo y/o aspecto útil para la recopilación de información, estimación de emisiones y/o forma de hacer el reporte (donde reportar cada cosa en el programa de la COA). Cada sitio debe asegurarse de utilizar la información más adecuada ya éste es el responsable de las estimaciones que haga y lo que reporta. Si llegara a haber algún parecido de una empresa o instalación (ficticia) usada en un ejemplo con alguna real, es solamente por el uso de literatura sobre procesos y efectos ambientales que existe sobre las actividades realizadas en el sector industrial y no pretende acusar o dañar a ninguna empresa, planta o sitio de trabajo. Esta guía solo pretende ayudar a elaborar un buen reporte de la COA y a corregir los errores detectados en la misma para así, tener información confiable que permita tomar las mejores decisiones en beneficio de todos.

Para hacer más clara la interpretación de esta parte de la guía, en la redacción, se considera que la palabra “tabla” se refiere a una parte del formato de reporte de la COA (como la “tabla 2.3”, la “tabla 5.2” etc.) donde se debe de cargar cierta información a menos que se especifique otra cosa (por ejemplo, la “tabla 2.6 del protocolo de fugas de las USEPA” es una parte del documento o referencia anterior y no del formato de reporte de la COA), mientras que la palabra “recuadro” se refiere a una parte de este documento (esta guía) donde hay información, resultados, etc. La palabra “apartado” se usa como sinónimo de “tabla” (para no repetirla tantas veces) o para referirse a una parte del formato de reporte de la COA (por ejemplo, el apartado

1.1 contiene el diagrama de operación y funcionamiento y no es propiamente una tabla de información).

Los ejemplos presentados en esta guía se hicieron pensando en la estimación y/o forma (adecuada) de reportar la información que se necesita para un cierto apartado o tabla de la COA, sin embargo, algunos de ellos aplican para varios apartados o tablas de la COA.

Estas guías están sujetas a modificación por actualización y mejora, por lo cual se podrá completar con otras fuentes de información que el sector industrial pueda proporcionar, sugerir o proponer mediante la revisión y diálogo con la autoridad.

Apartado 1.1. Operación y funcionamiento

Para hacer adecuadamente el diagrama de operación y funcionamiento, se sugiere el siguiente algoritmo que incluye una serie de instrucciones para elaborar el diagrama de operación y funcionamiento; lo anterior con el fin de brindar los conocimientos necesarios, respecto a la actividad productiva de la empresa y facilitar el reporte de la COA.

Algoritmo 1.1. Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento

1. Se consiguen y consultan los documentos con la información, como pueden ser: DFPs, DTIs, la Solicitud de la Licencia, Licencia otorgada por la SEMARNAT en materia de atmósfera y Lista de maquinaria y equipos.

2. A partir del DFP se identifican los procesos (o subprocesos), considerando que es importante reportar aquellos que usen sustancias RETC, que generen emisiones al aire, agua, suelo, residuos sólidos y/o residuos peligrosos, dada la estructura del software de la COA se sugiere, al menos, identificar 2 tipos de diagramas, de proceso productivo y el de los servicios auxiliares.

3. Para cada subproceso, identificar las etapas o bloques que lo conforman, así como las transferencias de materia (corrientes de proceso) y ocasionalmente de energía (al menos para el reporte de energía), mismas que se representan con flechas, (muy importantes para indicar los flujos y corrientes).

   También para los productos y subproductos, es conveniente que se indiquen las etapas donde se obtienen finalmente y quedan almacenados (no los que se forman y se consumen dentro del mismo proceso), ya que será necesario para llenar la tabla 1.3 aunque en ésta no se hace la vinculación al diagrama de operación y funcionamiento, en algunos casos, es posible encontrar esta información en los documentos de descripción de proceso.

4. Cuando haya una corriente de proceso o de residuos o alguna otra, que pase de un subproceso (diagrama) a otro, se recomienda representar la secuencia

mediante conectores, se sugiere que en el diagrama de origen se coloque el número de identificación del diagrama de destino y viceversa.

Usualmente se usa una flecha para seguir la ruta de la materia prima "principal" transformándose en el producto, si llega a ser necesario, se pueden usar flechas de diferente color y grosor para identificar la naturaleza de las corrientes

5. De cada etapa identificar claramente las entradas como son insumos, agua, combustibles y las salidas como son emisiones de contaminantes (aire, agua, suelo), generación de residuos sólidos, residuos peligrosos, transferencias (de agua, residuos sólidos y residuos peligrosos) a reciclaje, reutilización, coprocesamiento, tratamiento, incineración, alcantarillado y/o disposición final u otros.

   Para identificar las entradas y salidas en cada etapa de proceso, se deberá de utilizar la simbología especificada en la siguiente figura, que pertenece al formato oficial de la COA.



Figura 10. Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1

En este paso se debe identificar únicamente si existen entradas o salidas en la etapa analizada.

6. Se copia o construye el diagrama, detallando la información en él, utilizando la simbología indicada, puesto que el reportar este apartado tiene mucho que ver con buscar, recopilar, ordenar información y capturarla.

Ejemplo 1.1. Diagramas de operación y funcionamiento

Para ejemplificar como es que estos diagramas se construyen, se tomó de base un proceso de elaboración de cal descrito previamente en este documento. Con él se hizo un diagrama usando el programa de reporte de la COA (versión 6.2.72) y a continuación se explican los aspectos que se tomaron en cuenta para elaborarlo. El

diagrama construido es el siguiente.

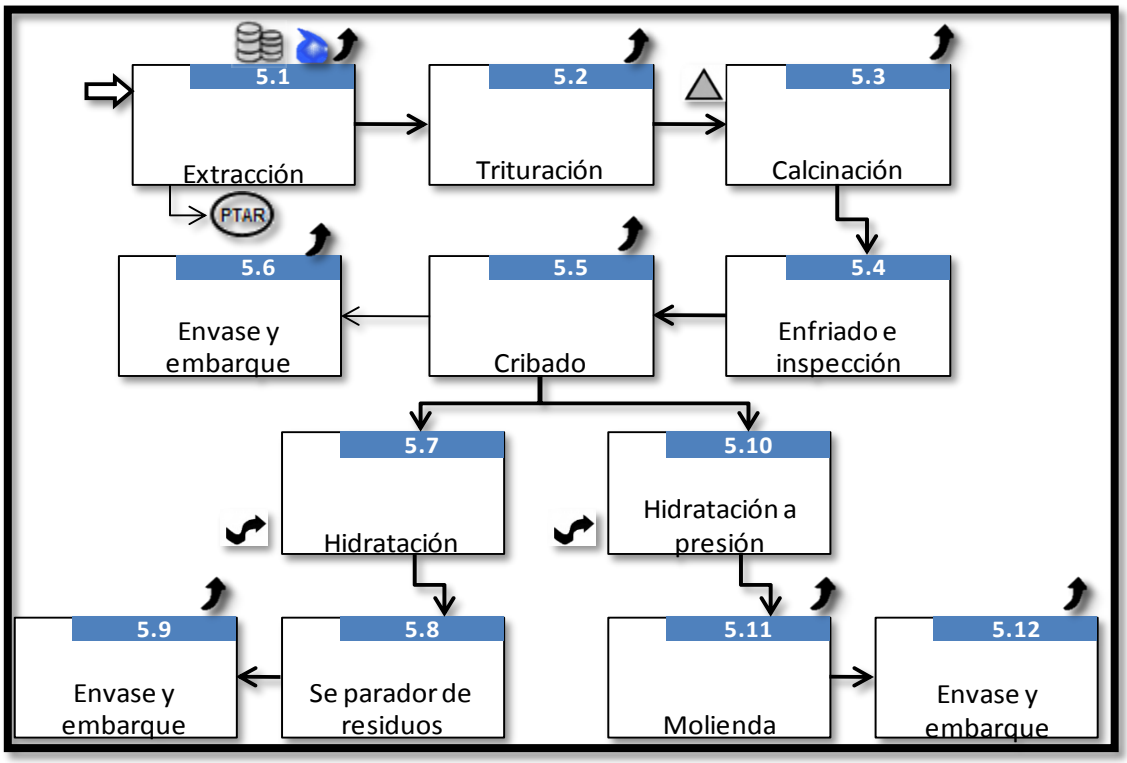


Figura 11. Ejemplo de un diagrama de operación y funcionamiento de un proceso de elaboración de cal

Para empezar, el diagrama debe de provenir de los documentos propios de la empresa en donde está la instalación, como DFPs, DTIs, etc. para este ejemplo se tomó la descripción y figura con el esquema de elaboración de cal presentado previamente.

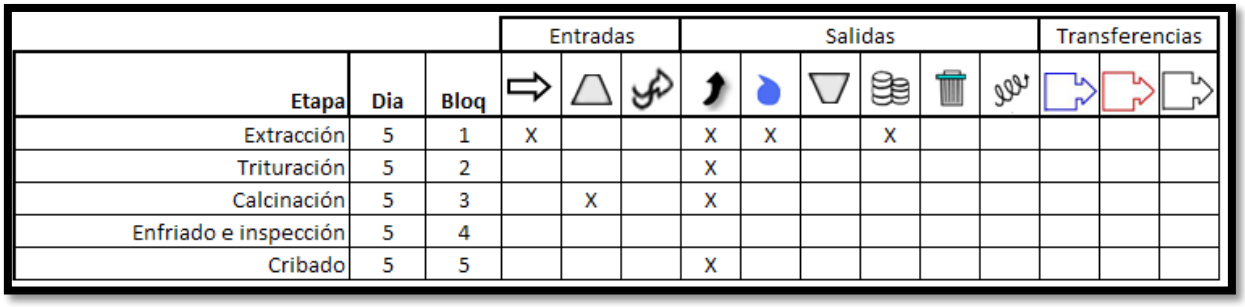
Los cuadros o bloques mostrados, representan una etapa u operación en el proceso. Las flechas indican el flujo de materia y van de acuerdo a la secuencia de actividades realizadas. En procesos más complejos, es posible utilizar colores o flechas de varios colores para hacer la información más clara.

Los símbolos de emisiones indican entradas o salidas (emisiones) adicionales a cada actividad (boque o cuadro) y que se originan durante la operación (no durante el mantenimiento), se colocan de acuerdo a la descripción del proceso, unidad, etapa y/o equipos que intervienen en cada caso.

La numeración se escogió al azar, utilizando un número inicial para diferenciar diferentes secciones y un número secundario (después del punto) para diferenciar cada etapa o actividad. Cuando es necesario, se usan conectores para indicar las uniones entre estas secciones, los de salida indican la etapa a la que van y los de entrada la etapa de donde llegan.

Finalmente, hay que considerar el espacio que cada diagrama a realizar ocupará para hacerlo más fácil de leer, esto incluye una buena distribución del espacio, una secuencia de actividades debidamente conectada, flechas fáciles de seguir, colocación de conectores de forma apropiada entre otras características. No olvidar que el diagrama tiene que ser “sencillo” pero no escueto.

Para hacer más fácil este trabajo, se sugiere usar una herramienta similar a la tabla resumen de la COA para reunir la información requerida, para este ejemplo se empleó una hoja de cálculo cuya imagen se muestra en la siguiente figura.



			Entradas			Salidas						Transferencias		
Etapa	Dia	Bloq												
Extracción	5	1	X			X	X		X					
Trituración	5	2				X								
Calcinación	5	3		X		X								
Enfriado e inspección	5	4												
Cribado	5	5				X								

Figura 12. Imagen de la hoja de cálculo usada como apoyo para elaborar el diagrama de funcionamiento (apartado 1.1)

Tabla 1.2 Insumos

Para el reporte de insumos, se deberá de recopilar la información de éstos en la instalación partiendo de hojas de datos de seguridad y facturas de compras, así como información de otras fuentes y documentos, que le permitan conocer la composición y número CAS de las sustancias usadas.

Se sugiere vincular los insumos que se registren en la tabla 1.2 con los puntos manifestados en el diagrama de operación y funcionamiento, para facilitar el reporte en el software de la COA.

Es importante realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los consumos para cada insumo, antes de realizar la suma total para obtener el consumo anual.

Se sugiere utilizar una hoja de cálculo, un documento de texto o cualquier otro medio para registrar la información que se vaya obteniendo de los insumos, a continuación se adjunta una propuesta de formato de bitácora como ayuda para recopilar la información requerida en la tabla 1.2 de la COA.

Recuadro 1. Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos

Factura	Nombre comercial	Nombre químico	# CAS	Lugar de consumo	Punto de consumo	Estado físico	Forma de almacenamiento	Consumo anual	Unidad

Tabla 1.3. Productos y subproductos

Para el reporte de productos y subproductos, se debe recopilar la información sobre la producción anual, nombre de los productos y subproductos, así como las cantidades correspondientes, esta información podrá obtenerla de las facturas de venta y niveles de producción.

Obtener los niveles de producción durante el periodo anual a reportar (diarios, mensuales, etc.), realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los niveles obtenidos y realizar la sumatoria de los mismos para obtener la producción anual para cada producto o subproducto. El recuadro que a continuación se muestra, sugiere un formato de bitácora para recopilar la información de manera continua durante el periodo anual de actividades.

Recuadro 2. Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos

Producto/subproducto	Factura	Mes	Masa y/o volumen
Producto C			
Total producto C			
Subproducto D			
Total Subproducto D			

Es importante mencionar que se deberá tener disponible la Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única que otorga la SEMARNAT, en materia de atmósfera, con la finalidad de verificar si se cumple con la capacidad autorizada en la misma, de lo contrario se tendrán que realizar las gestiones correspondientes para tramitar la actualización de la Licencia, por incremento en la capacidad de producción autorizada.

Nota 1: La información que se captura en la tabla 1.3 de la COA a través del software de reporte, no está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).
Nota 2: Para el caso de los productos y subproductos auto consumidos, en la tabla 1.3 de la COA se debe de reportar la producción neta (hacer la aclaración correspondiente del autoconsumo en “observaciones”).

Tabla 1.4.1. Consumo de combustibles para uso energético

En esta tabla se alimenta la información sobre el consumo de combustibles, especificando la cantidad y tipo utilizados en la producción de energía en el proceso productivo, servicios auxiliares y en la auto generación de energía eléctrica, es importante verificar las conversiones de unidades, que las cantidades totales de combustible usado sean congruentes con los reportados (por equipo) en la tabla 2.1.1 y que las emisiones a la atmósfera producidas por usar dichos combustibles se calculen tomando como base los consumos reportados en las secciones 1.4.1 y 2.1.1.

Según aplique, se tienen diferentes formas de estimar el consumo de combustibles en la instalación:

1. Registro puntual de consumo de combustible,
2. Compras de combustible,
3. Estimación indirecta por la energía consumida teórica y poder calorífico.

Algoritmo 1.4.1-1. Consumos de combustible a partir de la medición directa

Cuando los equipos que consumen combustibles, cuenten con una forma de medir y registrar adecuadamente qué y cuanto combustible utilizan, se suman los consumos de los diferentes tipos de combustible, la información probablemente se encuentre en bitácoras de operación, registros de control. El contenido de azufre (%) presente se puede obtener de certificados de calidad, de las facturas de cada uno de los combustibles, de los análisis de laboratorio y/o de los balances de materia de los procesos que los elaboran.

Si las especificaciones de la cantidad de azufre de un tipo de combustible son diferentes, entonces se debe reportar como otro tipo (por ejemplo habría 2 tipos de diesel, cada uno con diferentes porcentajes de azufre). Vea la “Metodología 2.1.1 para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes”, ubicado en las metodologías y algoritmos de la tabla 2.1.1.

Se sugiere utilizar bitácora como mostrada en el siguiente recuadro, de ser posible, en una hoja de cálculo para hacer éstos automáticamente y para llevar un registro de la información con la que se obtendrá el consumo de combustible anual, útil para reportar la tabla 2.1.1.

Recuadro 3. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa

ID del Equipo de combustión	Combustible	Fuente de información (lectura de medidor, bitácora)	Consumos mensuales												Unidades	Consumo Anual (Σ consumos mensuales)
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Total																

Para reportar lo pedido en tabla 1.4.1 se hace la sumatoria por tipo de combustible.

⚠ ¡Cuidado con las unidades!, se sugiere que se realicen previamente las conversiones necesarias para homologar a la misma, todos los consumos para cada combustible. El siguiente recuadro muestra una bitácora sugerida para tal fin.

Recuadro 4. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
GN		m3
LP		m3
Diesel		L
Combustóleo		L
Etc.		L

Este algoritmo también sirve para generar la información requerida para la tabla 2.1.1 ahí solo se cargan los consumos particulares anuales (sumatoria de los consumos mensuales) de cada equipo.

Algoritmo 1.4.1-2. Consumos de combustible a partir de compras y facturación

En una planta o sitio, si los registros de compra y operación de la planta, permiten saber cuánto combustible se “compró” y fue consumido en un período de tiempo fácilmente identificable, solo se suman las cantidades por tipo de combustible.

Haciendo un balance de materia simple, apoyándose en los registros correspondientes y en la medida de inventario al inicio y fin de año de reporte podrá obtener los consumos anuales.

Esta metodología podrá aplicarse también para la tabla 2.1.1, si se pueden vincular claramente los volúmenes de combustible comprado o adquirido, a los equipos que la consumen.

Ejemplo 1.4.1-2. Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación

Supóngase que una empresa del sector utiliza gas natural ha recopilado la siguiente información a partir de sus inventarios de combustible al inicio y final de año.

Registro	Tipo de combustible	Cantidad (m3, kg, ton)	Unidades
Inicio de año	GN	38,234.00	m3
23-Feb	GN	812,334.00	m3
05-May	GN	924,534.00	m3
06-Jun	GN	910,533.00	m3
18-Sep	GN	823,894.00	m3
10-Oct	GN	873,336.00	m3
20-Dic	GN	1,256,034.00	m3
Fin de año	GN	689,967.00	m3
Balance	GN	6,252,398.00	m3

Figura 13. Imagen de la hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar

Al final, haciendo un balance se obtiene el consumo de gas natural; esto es a partir de la cantidad de combustible al final del año de reporte, menos la cantidad al inicio de éste, más la suma de los registros de autoconsumos (si es que existen para el tipo de combustible utilizado), indicadas aquí por la fecha para efectos del ejemplo.

En este escenario no se puede llenar la tabla 2.1.1, donde se ejemplifican varias metodologías que pueden servir para tal fin.

Algoritmo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Cuándo no se cuenta con la cantidad total de combustible utilizado por cada equipo o etapa del proceso en el periodo de reporte, ni con la cantidad total de cada tipo de combustible usado, se puede estimar con el cálculo correspondiente de la energía consumida y el poder calorífico de cada combustible. Para lograrlo se necesita tener claro qué combustibles se utilizaron en cada equipo, la capacidad de operación de cada uno de ellos (capacidad de generar energía por unidad de tiempo), el poder calorífico de cada tipo de combustible (energía térmica que es capaz de liberar por unidad de masa o volumen) y el tiempo de operación correspondiente. Dada la relación entre la información requerida en las tablas 1.4.1 y 2.1.1, el siguiente algoritmo y ejemplo sirve para ambas.

1. Para el caso de realizar el cálculo para la tabla 1.4.1 y 2.1.1 es necesario conseguir o tener a la mano la información que se solicita de cada equipo, si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora en una hoja de cálculo que contenga los mismos campos que se muestran en la tabla 2.1.1 del software de la COA como son: clave del equipo, punto de generación, tiempo de operación (h/año), tipo de emisión, capacidad

de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, unidades de las capacidades, tipo de quemador y tipo de combustible.

2. Se multiplica capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía generada por cada equipo.

3. Si un equipo utiliza 2 o más tipos de combustible, se debe de tener claro con qué capacidad de operación trabaja con cada combustible y el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente.

   Por ejemplo, el tiempo que opera con el combustible A puede ser diferente al que use con el combustible B, la capacidad de diseño y de operación con uno u otro puede ser también diferente.

   Si el equipo utiliza dos o más combustibles al mismo tiempo, hay que tener claro la capacidad de operación teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación de cada tipo de quemador, para considerarlo al momento realizar los cálculos para la estimación de consumos de combustibles teóricos, además se reportará tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

4. Se divide la energía generada (por tipo de combustible) entre el poder calorífico de cada combustible utilizado en el equipo, obtenido de algún certificado u otra fuente fiable; para obtener el consumo de éste en unidades de volumen o masa por año. Hasta aquí es suficiente para lo que se pide en la tabla 2.1.1 en lo que corresponde a consumos por equipo.

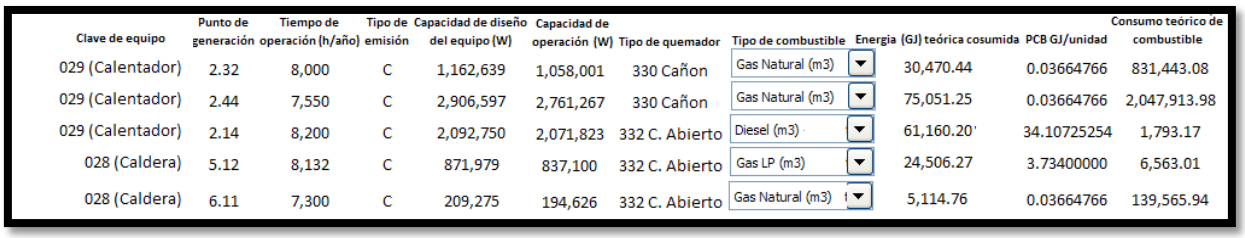
   Sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

5. Se suman los consumos de combustible de cada equipo, agrupándolos por tipo de combustible (se suman todos los equipos que consuman el mismo tipo de gas natural, carbón etc.), el resultado es lo que se carga en la tabla 1.4.1.

6. Repetir este algoritmo por cada tipo de combustible utilizado en el establecimiento

Ejemplo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Supóngase que una cierta empresa del sector utiliza equipos de combustión en su proceso. En la siguiente figura se muestra un fragmento de una hoja de cálculo utilizada para almacenar la información y hacer los cálculos a reportar.



Clave de equipo	Punto de generación	Tiempo de operación (h/año)	Tipo de emisión	Capacidad de diseño del equipo (W)	Capacidad de operación (W)	Tipo de quemador	Tipo de combustible	Energia (GJ) teórica cosumida	PCB GJ/unidad	Consumo teórico de combustible
029 (Calentador)	2.32	8,000	C	1,162,639	1,058,001	330 Cañon	Gas Natural (m3)	30,470.44	0.03664766	831,443.08
029 (Calentador)	2.44	7,550	C	2,906,597	2,761,267	330 Cañon	Gas Natural (m3)	75,051.25	0.03664766	2,047,913.98
029 (Calentador)	2.14	8,200	C	2,092,750	2,071,823	332 C. Abierto	Diesel (m3)	61,160.20	34.10725254	1,793.17
028 (Caldera)	5.12	8,132	C	871,979	837,100	332 C. Abierto	Gas LP (m3)	24,506.27	3.73400000	6,563.01
028 (Caldera)	6.11	7,300	C	209,275	194,626	332 C. Abierto	Gas Natural (m3)	5,114.76	0.03664766	139,565.94

Figura 14. Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1, ésta se editó para hacer visibles los números.

El cálculo de energía utilizada se hizo considerando las conversiones propias de unidades, para este caso, un watt es un Joule por segundo, una hora son 3600 segundos, un giga Joule (GJ) son mil millones de joules ($1x10^9$), de forma general la conversión se hizo así:

$$\text{Watt} = \frac{\text{J}}{\text{s}}, (\text{Potencia en } \frac{\text{J}}{\text{s}} * \frac{3600\text{s}}{\text{hora}} * \frac{\text{Horas de Op}}{\text{año}}) / 1x10^9 = \text{energía en GJ/año}$$

La información de los combustibles fue tomada del (IPCC, 2003) y la hoja de cálculo usada marca las unidades en las que está el cálculo realizado de forma automática por la misma.

Para el caso de combustibles propios o formulados, se puede usar la información que se tenga sobre ellos en particular (poder calorífico y factores de emisión de contaminantes) si es que son mejores que los encontrados en la literatura, incluso se alienta a que se publiquen de ser viable (previo aviso a la autoridad para que ésta determine si procede algún trámite en la materia).

Para obtener la masa (o volumen) del combustible usado, se divide la energía obtenida entre el poder calorífico por unidad indicada en la selección del combustible (m^3, ft^3, kg, ton etc.):

$$\frac{\frac{GJ}{año}}{\frac{GJ}{unidad}} = \frac{unidad}{año}$$

La información a reportar en la tabla 1.4.1 se infiere directamente de la figura anterior (de la hoja de cálculo), se consumieron 3,018,923m^3 de gas natural en dos calentadores y una caldera mas 1,793.17m^3 de diesel y 6,563.01m^3 de gas LP. Adicionalmente se ingresa él % de azufre de cada combustible, el dato se copia de la fuente (certificados de calidad por ejemplo).

Para el caso de instalaciones de la industria del cemento, cal y yeso los calentadores y calderas son equipos que con frecuencia se a utilizan y además se deben reportar en esta sección.

La información de esta tabla debe de ser congruente con la ingresada en la 2.1.1 y como se puede ver, este ejemplo aplica también para dicha tabla, la diferencia fundamental es que en la 1.4.1 se reporta el total de cada tipo de combustible y en la 2.1.1 se detalla por equipos y se vincula al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).

Tabla 1.4.2. Consumo anual de energía eléctrica

Para esta tabla es necesario revisar los documentos que contengan la información, (recibos de energía eléctrica), si es necesario, hacer sumas (cuidar las unidades) y hacer la captura.

Para el caso de las empresas que generen energía eléctrica a partir de otras fuentes que no sean combustibles fósiles, como por ejemplo a partir de desechos o sistemas de recuperación de energía, entonces se debe especificar en el apartado de "observaciones".

La recopilación de información se puede hacer mediante una hoja de cálculo a manera de bitácora de registro de consumos de energía eléctrica, para obtener el dato de consumo anual que debe reportar en la COA.

Recuadro 5. Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Mes	Factura	Consumo*
Enero		
Febrero		
Marzo		
Abril		
Mayo		
Junio		
Julio		
Agosto		
Septiembre		
Octubre		
Noviembre		
Diciembre		
Total		

* Kiliwatt/hora, Watt/hora, Megawatt/hora

REGISTRO DE EMISIONES DE CONTAMINANTES A LA ATMÓSFERA

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

Para la elaboración de esta sección es conveniente haber calculado y obtenido con anterioridad los datos siguientes:

- Consumo de combustible en los equipos de combustión.
- Número de chimeneas y ductos de salida que tiene la empresa y establecer sus características (diámetro y altura, entre otros).
- Identificar la normatividad aplicable a los equipos y actividades del establecimiento generadores de emisiones a la atmósfera.
- Identificar los contaminantes atmosféricos emitidos y los normados, según los equipos y actividades.
- Identificar los equipos de control de emisiones, instalados en la planta.

El siguiente recuadro presenta un resumen de la información requerida, sus fuentes, los errores más comunes y los medios disponibles para eliminarlos:

Recuadro D. Información para reportar la Sección II de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Tabla 2.1.1 Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes	
Información que se solicita: clave del equipo o maquinaria, punto de generación, tiempo de operación, tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, equipo de combustión y/o actividad que genera emisiones a la atmósfera, tipo de quemador y consumos de combustibles por equipo	
Documentos de soporte y referencias: DFPs, DTIs, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan emisiones a la atmósfera, manual de diseño del equipo u hojas técnicas de los equipos, documentos con información de características de los equipos.	
• Incongruencia en el tipo de combustibles reportados • Incongruencia entre el consumo anual de combustible vs los consumos parciales por equipo, ⚠ La información de las tablas 1.4.1 y 2.1.1 debe ser congruente o aclararse porque no en el apartado de "observaciones". • Se reporta el consumo anual de uno o más combustibles sin definir en qué equipos se consumen • Se reporta un consumo global de combustible pero esta cantidad es reportada como consumo de cada equipo. • No se reporta ningún combustible en la tabla 1.4.1 sin embargo sí en la 2.1.1. • Incongruencias sobre los datos de capacidad, horas de operación y tipo de	**Algoritmo 2.1.1** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Recuadro 6** Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica **Metodología 2.1.1** para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes **Figura 10** Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible **Ejemplo 2.1-1** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Figura 11** Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
combustible usado, ⚠ La estimación del consumo energético para cada uno de los equipos, deberá considerar la capacidad de operación del equipo y el tiempo de operación. • Se reporta la capacidad del lo(s) equipo(s) de combustión y horas de operación pero omiten el consumo de combustible • En el diagrama de flujo se indica que hay consumo de combustible pero no se ve reflejado en esta.	
Tabla 2.1.2 Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas en la tabla 2.1.1	
Información que se solicita: ducto o chimenea, punto de emisión, punto(s) de generación relacionados, alturas, diámetro interior o diámetro equivalente, velocidad de flujo de gases, presión de gases, fracción seca, gasto volumétrico, temperatura de gases de salida	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera	
• Omisión o valor "cero" de alguno de los parámetros como: diámetro, velocidad, gasto volumétrico o temperatura • El Gasto volumétrico no es congruente debido a consideraciones erróneas en las magnitudes de velocidad, diámetro y conversiones • Elección incorrecta u omisión de los puntos de generación relacionados con los puntos de emisión • Considerar erróneamente las unidades fijas establecidas en la COA	**Figura 12** Características de la chimenea. **Recuadro 8** Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA **Figura 13** Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas
Tabla 2.2 Contaminantes atmosféricos normados	
Información que se solicita: punto de emisión, equipo o actividad sujeto a norma aplicable, parámetros normados, valor máximo permisible, monitoreos, sistema o equipo de control	
Documentos de soporte y referencias:.NOM-040-SEMARNAT-2002 que establece los niveles máximos de emisiones a la atmósfera para la fabricación de cemento hidráulico. NOM-043-SEMARNAT-1993 Emisiones a la atmósfera de partículas de fuentes fijas. NOM-085-SEMARNAT-2011. Contaminación atmosférica, niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición, Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única, manual de diseño u hojas técnicas de los equipos de control, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos de control	
• Asignación incorrecta de unidades de acuerdo a lo establecido en la NOM • Omisión de los monitoreos realizados, reportando solo los promedios • Cálculo erróneo de los promedios de los datos de monitoreo • Error en el reporte de monitoreo de años anteriores • Los equipos de control se consideran sujetos a norma (no es correcto!) • Omisión del reporte de parámetros normados • No se reportan todos los equipos sujetos a evaluación	**Algoritmo 2.2** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. **Ejemplo 2.2-1** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. Actividad productiva con una norma específica **Algoritmo 2.2-1** Cálculo del promedio de mediciones directas **Recuadro 12** Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos. **Ejemplo 2.2-3** Cálculo del promedio de mediciones directas **Figura 14** Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
• Omisión de los equipos que no fueron monitoreados por realizar monitoreos representativos de algunos equipos • Omisión de parámetros específicos condicionados a través de la LAU • Inconsistencia entre el contaminante y el equipo de control reportado. • No se cumple la frecuencia de monitoreo establecida en la norma aplicable	**Figura 15** Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera.
Tabla 2.3 Emisiones anuales	
Información que se solicita: contaminante, punto de emisión, emisión anual y método de estimación	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera, datos históricos, condiciones de operación e información de corrientes de proceso, compilado de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010a), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes, Australia (NPI, 2010), factores de emisión del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, 2003), (IPCC, 2006) para los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo de Gases de Efecto Invernadero del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD) (GHGI, 2010). Documentos de referencias de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF”.	
• La magnitud de la emisión reportada no corresponde con el consumo de combustible, ya sea determinada por el uso de factores u otros métodos utilizados por el establecimiento • No se reportan los contaminantes que son inherentes al tipo de combustible y/o a la normatividad aplicable • Selección errónea de unidades • Selección incorrecta de los puntos de emisión • Selección incorrecta del factor de emisión utilizado para la estimación de emisiones anuales • Las emisiones de los contaminantes normados no se determinan a partir de los datos de concentración obtenidos por medición directa. • Se omiten las emisiones generadas por los equipos presentes en el esquema de monitoreos representativos.	**Metodología 2.3** general para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Algoritmo 2.3-1** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Ejemplo 2.3-1** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Algoritmo 2.3-2** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión **Ejemplo 2.3-2** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas) **Ejemplo 2.3-3** Estimación de emisiones de contaminantes no normados a partir de factores de emisión **Algoritmo 2.3.3** Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos **Ejemplo 2.3-4a y 2.3-4b** Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos **Algoritmo 2.3-4** Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales **Ejemplo 2.3-5** Balance de materiales para la determinación de partículas emitidas a la atmósfera y determinación del cumplimiento de la NOM-043-SEMARNAT-1993 **Ejemplo 2.3-6a** Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-6b** Estimación de emisiones por

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-7** Cálculo de emisiones de un solvente mediante la estimación del coeficiente de transferencia de materia

Metodologías y memorias de cálculo

Tabla 2.1.1. Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes

En esta tabla se reporta información muy relacionada con el apartado 1.4.1, por lo que la forma de obtenerla es parecida (y además debe de ser congruente con esta última); a continuación se presentan diversas metodologías que pueden ser de utilidad para diferentes casos.

Una vez que se tiene a la mano la información que se solicita de cada equipo como la clave del equipo o actividad, punto de generación (el cual debe estar relacionado con el diagrama de funcionamiento de la COA.), tiempo de operación (h/año), tipo de emisión (conducida, fugitiva, a cielo abierto), capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo (igual o menor a la de diseño), unidad (CC, MJ/hora etc.), tipo de quemador (frontal, atmosférico, tangencial etc.) y el tipo de combustible usado, se puede proceder al cálculo del consumo de combustible por equipo.

Nota: Si un equipo utiliza 2 combustibles, se puede reportar como “2” equipos, teniendo en cuenta el tiempo de operación y la potencia térmica (cuanto calor genera por unidad de tiempo a partir de qué combustible, ver metodología 2.1.1 más adelante).

Medición directa del consumo de combustible

Igual que la presentada para la tabla 1.4.1 si es posible medir directamente cuanto combustible gastó cada equipo, el dato se ingresa en esta tabla.

Compras de combustibles

Igual que la que se vio para la tabla 1.4.1 siempre y cuando sea posible.

Estimación indirecta por energía consumida teórica

Ver las metodologías de estimación para la tabla 1.4.1.

Algoritmo 2.1.1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de

consumo energético por equipo

En el supuesto de que se obtenga la información del total de combustibles utilizados en el año pero no se cuente con la información de la capacidad calorífica de éstos, entonces a partir del cálculo de la energía teórica consumida total y las correspondientes fracciones de ésta por equipo, se puede asignar un consumo a cada uno de éstos, el algoritmo es parecido al de la metodología anterior.

1. Obtener consumo total por tipo de combustible (gas natural, diesel, carbón etc.), este dato debe de ser igual con el reportado en la tabla 1.4.1

   Si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora que contenga los mismos campos que la misma mostrada en el software de la COA como la mostrada a continuación.

Recuadro 6. Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica

							Equipo de combustión			
Clave del equipo maquinaria o actividad	Punto de generación	Tiempo de operación (h/año)	Tipo de emisión	Capacidad de diseño	Capacidad de Operación	Unidad	Tipo quemador	Consumo Combustible	Tipo Combustible	Unidad

2. Se multiplica la capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía teórica utilizada por cada equipo.

   Si un equipo utiliza dos o más tipos de combustibles, (opera con uno a la vez o varios al mismo tiempo) se debe de tener claro cuál es la capacidad operación, teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación para cada combustible, el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente (ver nota del paso 6 de este algoritmo más adelante).

3. Se suma la energía teórica de cada equipo, para obtener el total teórico de energía consumida.

4. La energía utilizada por equipo se divide entre el total teórico, obteniéndose una fracción (número entre cero y uno), que corresponde al consumo proporcional del tipo de combustible que se está analizando (gas natural, gas LP, carbón etc.).

5. Se multiplica cada fracción de consumo energético por el total del consumo de combustible en cuestión, mismo que debe estar reportado en la tabla 1.4.1, los resultados son los que se ingresan a la COA.

6. Este algoritmo se repite para cada tipo de combustible, como ya se mencionó, sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se realizará el cálculo correspondiente para cada combustible y se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente.

Metodología 2.1.1. Para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes

Para aquellos equipos que consumen más de 1 combustible se recomienda indicar este equipo desde el diagrama de funcionamiento a través de un bloque y por cada combustible utilizado generar un bloque adicional, tomando como referencia para su identificación el mismo número que se generó para indicar al equipo, seguido por un número adicional consecutivo iniciando por el número 1 para el primer combustible utilizado, el número 2 para el segundo combustible utilizado, y así sucesivamente; de tal manera que en esta tabla (la 2.1.1) quedarán indicadas las características de operación del equipo conforme a cada tipo de combustible utilizado, de acuerdo a la siguiente figura:

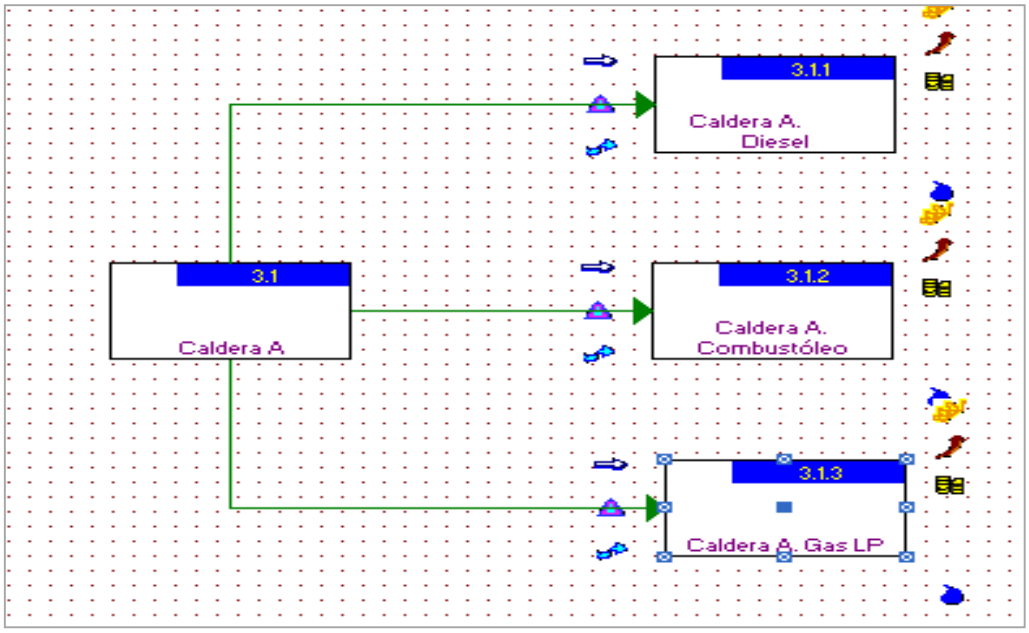


Figura 15- Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible

El bloque general es el 3.1, mientras que los bloques 3.1.1, 3.1.2 y 3.13 son los insertados para subsanar la pequeña deficiencia del software y permitir capturar la información de equipos con estas características.

Ejemplo 2.1-1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo

Supóngase que una cierta empresa del sector utiliza equipos de combustión en su

proceso para este ejemplo. La siguiente figura muestra una hoja de cálculo que se usó como apoyo para llenar la tabla 2.1.1 de la COA haciendo la estimación con el algoritmo descrito, en ella está la información colectada junto con los cálculos realizados.

Clave del equipo maquinaria o actividad	Punto de generacior	Tiempo de op (h/año)	Tipo de emisión	Cap diseño	Cap Op	Unidad	Energia Con. MJ/año	Fraccion EC.	Tipo quemador	Consumo Comb	Tipo Combustible	Unidad
028	2.3	8,600	C	990	901	MJ/h	7,747,740	0.054	332 C. Abierto	211,411.61	GN	m3
028	2.4	8,600	C	3,200	3,040	MJ/h	26,144,000	0.181	332 C. Abierto	713,388.05	GN	m3
028	2.5	8,600	C	13,000	12,870	MJ/h	110,682,000	0.766	332 C. Abierto	3,020,165.87	GN	m3
028	2.3	8,000	C	1,050	1,008	MJ/h	8,064,000	0.294	330 Cañon	236.43	DI	m3
028	2.4	7,543	C	1,200	1,128	MJ/h	8,508,504	0.310	330 Cañon	249.46	DI	m3
028	2.5	7,765	C	1,500	1,395	MJ/h	10,832,175	0.395	330 Cañon	317.59	DI	m3
029	2.9	8,500	C	6,000	5,820	MJ/h	49,470,000	0.225	330 Cañon	13,248.53	LP	m3
029	2.11	7,550	C	7,000	6,370	MJ/h	48,093,500	0.218	330 Cañon	12,879.89	LP	m3
029	2.12	7,789	C	8,000	7,440	MJ/h	57,950,160	0.263	330 Cañon	15,519.59	LP	m3
029	2.13	7,344	C	9,000	8,820	MJ/h	64,774,080	0.294	330 Cañon	17,347.10	LP	m3

Figura 16. Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

La energía consumida es el producto de multiplicar el tiempo de operación (horas por año) por la capacidad de operación, es decir la capacidad real que tiene el equipo, misma que frecuentemente es menor a la de diseño:

$$\text{Capacidad de operación } \frac{\text{MJ}}{\text{h}} * \frac{\text{horas de op}}{\text{año}} = \text{Energía Consumida } \frac{\text{MJ}}{\text{año}}$$

Para calcular la fracción de energía consumida, se hizo la suma por tipo de combustible, a partir de la capacidad de operación o energía consumida real de cada equipo, obteniendo el total de energía consumida, para el caso del gas natural (GN) se sumó 7,747,740 MJ/año más 26,144,000MJ/h más 110,682,000MJ/año, dando un total de 144,573,740 MJ/año provenientes del consumo de este combustible, se hizo lo mismo para los otros de forma automática en la hoja de cálculo.

Luego se hizo la división de la energía consumida por año en cada equipo entre el total de energía consumida, para el mismo caso del gas natural se dividió 7,747,740, 26,144,000 y 110,682,000 entre 144,573,740 MJ/año, para obtener las fracciones 0.054, 0.181 y 0.766 (redondeado a 3 cifras decimales) respectivamente, se hizo lo mismo con los otros combustibles.

Ahora, con las fracciones calculadas y la información de los totales de consumo de combustibles (que deben ser los congruentes con los capturados en la tabla 1.4.1 de la COA), mostrados a continuación.

Recuadro 7. Resultados del cálculo del consumo de combustible estimando el consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
Gas natural	3,944,965.54	m^3
Diesel	803.49	m^3
Gas licuado de petróleo (LP)	58,995.11	m^3

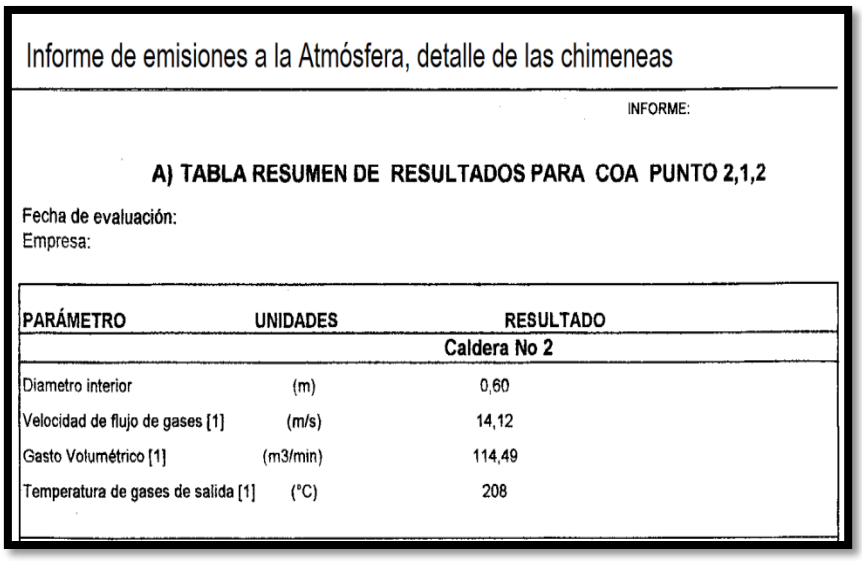
Nota: Las cantidades de cada combustible, son congruentes con los poderes caloríficos brutos obtenidos del (IPCC, 2003) para el gas natural se tiene un PCB de 0.037GJ/ton, para el diesel es de 34.107GJ/m^3 y el gas LP es de 3.734GJ/m^3.

Se calcula cuánto combustible de cada tipo se utilizó en cada equipo al multiplicar el total de cada tipo de combustible por la correspondiente fracción para el equipo en cuestión, nuevamente, para el caso del gas natural, hay 3 equipos que lo consumieron, el cálculo consiste en multiplicar 0.054, 0.181 y 0.766 por el total del consumido en la instalación (3,944,965.54m^3), dando 211,411.61, 713,388.05 y 3,020,165.97m^3 consumidos respectivamente, se sigue el mismo procedimiento con los otros combustibles y equipos.

Tabla 2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas

Esta tabla requiere de información sobre las chimeneas y ductos que conducen las emisiones generadas en el proceso productivo, en este caso, en las instalaciones de la industria de este sector, la metodología a seguir es conseguir la información adecuada y capturarla.

Algunos de los documentos de donde se puede extraer la información son los estudios de muestreo de contaminantes, mismos que muchas veces traen información resumida explícitamente para llenar esta tabla de la COA, en la siguiente figura se muestra un ejemplo.



Informe de emisiones a la Atmósfera, detalle de las chimeneas

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS PARA COA PUNTO 2,1,2

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	UNIDADES	RESULTADO
		Caldera No 2
Diametro interior	(m)	0,60
Velocidad de flujo de gases [1]	(m/s)	14,12
Gasto Volumétrico [1]	(m3/min)	114,49
Temperatura de gases de salida [1]	(°C)	208

Figura 17. Características de la chimenea. Apartado de las características y condiciones de una chimenea, obtenidas de un estudio de emisiones a la atmósfera, solicitado por una empresa, en el cual se observa que se pidió al laboratorio, detallar información requerida por la tabla 2.1.2 de la COA

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en el siguiente recuadro.

Recuadro 8. Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA

Ducto o chimenea	Punto de emisión	Puntos de generación relacionados	Altura 1 (m)	Altura 2 (m)	Diámetro interior o equivalente (m)	Velocidad de flujo de gases (m/s)	Presión (mmHg)	Frac seca (%)	Gasto volumétrico (m3/min)	Temperatura de gases de salida (°C)

Para reportar las alturas 1 y 2 de la chimenea (en metros), considere, que la altura 1 es la altura en metros de la chimenea o ducto de emisión medida a partir del nivel de piso y la altura 2 es la altura de la chimenea o ducto de emisión medida después de la última perturbación a la salida de la pluma de gases, tal como se muestra en la siguiente figura:

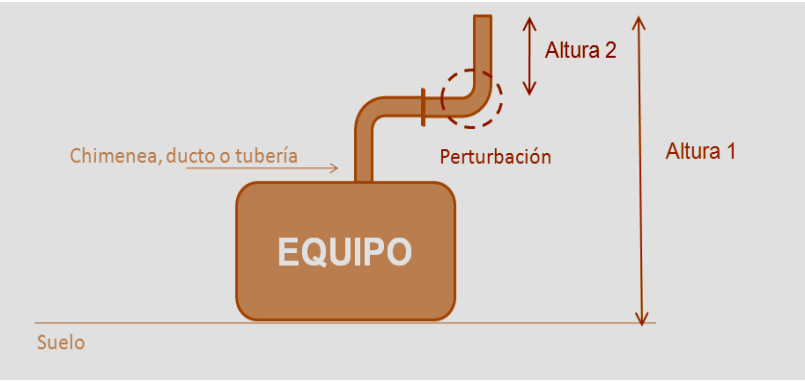


Figura 18. Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas

Para mayores detalles con respecto a las especificaciones que deben guardar las chimeneas, consultar las normas técnicas NMX-AA-009-1993-SCFI y NMX-AA-023-1986.

Esta información está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento de la COA (apartado 1.1). Cada chimenea puede indicarse con un bloque y debe estar relacionada con otros bloques que describen a una o varias actividades del proceso o servicios auxiliares que generan emisiones, siempre y cuando éstas sean conducidas a través de la chimenea referida.

Tabla 2.2. Contaminantes Atmosféricos Normados

Esta tabla pide información sobre los contaminantes emitidos o descargados a la atmósfera que son solicitados por normas (parámetros normados), para llenarla se necesita tanto de recopilar información propia de dichos parámetros normados como llevar a cabo cálculos muy sencillos (promedio de mediciones), pedidos por las mismas normas.

A continuación se presenta una metodología sugerida para recopilar la información de los parámetros normados y otra para hacer el cálculo del promedio de las mediciones solicitadas por las diferentes normas, todo esto para poder llenar apropiadamente esta tabla.

Algoritmo 2.2. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados.

1. Se identifican qué etapas y/o equipos de proceso generan emisiones a la atmosfera, para esto, la información recopilada para hacer el diagrama de operación y funcionamiento de la COA es útil.

2. Se buscan las normas que aplican a la actividad en sí, como referencia para el sector se conoce la siguiente serie de normas en materia ambiental.

    - Para los equipos de combustión en donde los gases de combustión provengan solo de los combustibles, como calentadores, calderas etc., aplica la NOM-085-SEMARNAT-2011, no existe otra norma específica para este tipo de equipos.
    - Para la emisión de partículas sólidas, provenientes de fuentes fijas se utiliza la NOM-043-SEMARNAT-1993.
    - Para emisiones a la atmósfera dedicadas a la fabricación de cemento hidráulico, aplica la NOM-040-SEMARNAT-2002.

3. Con la información del proceso y de las normas que le aplican, se determina qué contaminantes están específicamente regulados en las normas. El punto

de emisión, que es una referencia al número de bloque del diagrama de operación y funcionamiento del apartado 1.1 y el método de estimación (medición directa o estimación indirecta).

Cuando no aplica una norma para los contaminantes emitidos, su emisión puede ser estimada por factores de emisión, uso de datos históricos, balance de materiales, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos entre otros.

4. Para los parámetros normados se extrae de las normas el nivel máximo permisible (límite legal de la emisión), la frecuencia mínima de monitoreo y el método de evaluación (la forma en que un laboratorio debe de hacer la estimación), el método analítico puede estar detallado en otro documento, mismo que el laboratorio o empresa encargada de hacerlo debe de seguir.

⚠ Los laboratorios deben de estar acreditados por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

Ejemplo 2.2-1. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. Actividad con una norma específica

Supóngase que se tiene una instalación que produce cemento hidráulico gris, ubicada en la zona metropolitana del valle de México, con la obligación de reportar la COA. Partiendo de la información de proceso, se detalla la siguiente lista de operaciones y equipos, misma que debe de ser congruente con el apartado 1.1 de la COA.

1. Trituración primaria,
2. Homogenización de materiales,
3. Secado,
4. Dosificación,
5. Molienda y tamizado,
6. Separador neumático,
7. Precalentamiento,
8. Calcinado de clinker (formación de la escoria de cemento),
9. Molienda de Clinker,
10. Enfriamiento de Clinker,
11. Caldera auxiliar de 1.5GJ/h.

Ahora, se determinan aquellos equipos o etapas de proceso que son puntos de emisión de contaminantes con base en lo que se conoce sobre el proceso productivo de la empresa (se puede determinar a partir del conocimiento y experiencia de los ingenieros de proceso, de los dosieres de equipos, DTIs, DFPs, estudios ambientales, el laboratorio etc.). El siguiente recuadro muestra la información recopilada para este ejemplo.

Recuadro 9. Información sobre la relación de los distintos puntos de generación de contaminantes en el proceso y operaciones conexas con los contaminantes

identificados

Etapa de proceso (equipo o actividad)	# Bloque	Notas	Posibles contaminantes
Trituración primaria	1.1	Es la trituración de materias primas	Partículas que escapan
Homogenización de materiales	1.2	Los materiales triturados se mezclan en silos	Partículas que escapan
Secado	1.3	La materia prima se seca con una corriente de gases de combustión	Gases de combustión más partículas generadas por el arrastre
Dosificación	1.4	Sin control	Partículas de materias primas
Molienda y tamizado	1.5	Se cuenta con extractor en la zona para control	Partículas de materias primas
Separador neumático	1.6	Transporta el material	Partículas
Precalentamiento	1.7	Sistema que ayuda a hacer eficiente el proceso. Cuenta con casa de filtros de bolsas	Gases de combustión más partículas arrastradas
Calcinado de clinker (kiln de cemento)	1.8	Equipo principal, comparte la casa de filtros de bolsas con el precalentamiento	Gases de combustión más partículas arrastradas de escoria de cemento
Molienda de clinker	1.9		Partículas
Enfriamiento de clinker	1.10		
Empaque/carga a granel de producto	4.15	Cuenta con sistema de extracción	Partículas
Caldera auxiliar	5.1	1.5GJ/h de capacidad para servicios, usa gas natural	Gases de combustión

Nota 1: Los equipos de control de emisiones no generan contaminantes, éstos son parte de algún otro equipo en dónde propiamente se producen (punto de generación); por ello, el equipo de control de emisiones muchas veces representa sólo el punto de emisión, que se reporta como tal en la sección II de la COA.

Para identificar las normas aplicables se analiza la información obtenida en el paso anterior y se compara con la proporcionada por las normas, para este ejemplo es el siguiente:

- La caldera auxiliar está regulada por la NOM-085-SEMARNAT-2011 (publicada en el DOF el 2 de febrero del 2012) ya que es un equipo de calentamiento indirecto. En ellos, los gases de combustión se generan a partir del combustible usado y no tocan a la corriente que calientan, sino que lo hacen a través de un material que sirve de barrera entre ambos (como el acero de un tubo).

- Para la fabricación de cemento hidráulico se tiene una norma especifica que

es la NOM-40-SEMARNAT-2002 (incluye la corrección hecha en el 2004), esta norma habla sobre la emisión de partículas en varias etapas y la emisión de otros contaminantes.

- Para los otros puntos de emisión de contaminantes no hay una norma en particular. Solo la NOM-043-SEMARNAT-1993 para la emisión de partículas.

Para determinar cuáles de las emisiones de contaminantes son parámetros normados se busca en el contenido de las normas, poniendo cuidado en aquellas bases que determinan bajo qué condiciones se aplicará la norma, el recuadro siguiente muestra la información obtenida.

Recuadro 10. Relación de los puntos de generación de contaminantes, los contaminantes generados, las normas aplicables y las bases para la aplicación del nivel máximo permisible en cada caso

Punto de emisión	Equipo, etapa o equipo	Contaminante o parámetro normado	Norma	Bases para la aplicación del nivel máximo permisible
1.1	Trituración primaria	partículas	NOM-040-SEMARNAT-2002	Producción de cemento gris con combustible de recuperación con un 18% de sustitución de combustible convencional (nivel de cumplimiento 2). Instalación en la zona Metropolitana de la Ciudad de México
1.5	Molienda y tamizado	partículas		
1.8	Kiln de cemento	CO		
		HCl		
		NOx		
		SO_2		
		HCT		
		Sb, As, Se, Ni, Mn		
		Cd, Hg		
		Pb, Cr, Zn		
		Dioxinas y furanos		
1.9	Molienda de clinker	partículas		
1.10	Enfriamiento de clinker	partículas		
4.15	Caldera auxiliar[3]	CO	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 0.53 y 5.3GJ/h, combustible gaseoso, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
5.1	Empaque y carga a granel de producto	partículas	NOM-043-SEMARNAT-1993	Flujo de gases de 5 m^3/min en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México

Nota 1: Las actividades o etapas de materiales, dosificación y separación neumática emiten partículas pero no aplica la NOM-034-SEMARNAT-1993 porque no son conducidas y tampoco están listadas en la NOM-040-SEMARNAT-2002, por lo que es necesario hacer la estimación por métodos indirectos (balance de materiales, modelos matemáticos, etc.) si es que no se tiene una forma de medirlos directamente.

Nota 2: LA operación de secado involucra el uso de un combustible que genera gases de combustión que entran en contacto con la materia prima para secarla (al menos como supuesto para este ejemplo), por lo que no está sujeta a la NOM-085-

SEMARNAT-2011, por lo que es necesario hacer la estimación por métodos indirectos (balance de materiales, modelos matemáticos, etc.) si es que no se tiene una forma de medirlos directamente.
Nota 3: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.
Nota 4: El precalentado muchas veces se hace en la torre de alimentación al kiln con los gases de combustión que salen de este mismo más un quemador adicional colocado en la base para hacer más eficiente el proceso. Estos dos sistemas comparten el mismo venteo de gases de combustión y los mismos equipos de control (al menos para el proceso supuesto para este equipo), por lo que se le puede considerar como parte del "calcinado de escoria" (considerarse "parte" del kiln).

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4 etc.), la SEMARNAT pide que se usen los factores de emisión del IPCC, mismos que se resumen en el anexo II de este documento. Para los demás gases de combustión se puede usar el AP42 secciones I y III. Para la estimación de dioxinas y furanos se puede recurrir al Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos que están en el **anexo II** de este documento. (si existe alguna norma que pida la medición directa de alguno de estos contaminantes, entonces se debe de preferir sobre el uso de factores de emisión, como es el caso de la fabricación de cemento.)

Ya que se identificaron los parámetros normados, se extrae la información necesaria de cada uno, como el nivel máximo permisible y la frecuencia mínima de medición. Hay que considerar que algunos límites máximos están en función de la capacidad del equipo, tipo de combustible, la localización geográfica de la instalación, flujo de gases, tipo de tecnología o proceso productivo, así como si se trata de una instalación existente, modificada o nueva; la información se muestra en el recuadro siguiente.

Recuadro 11. Relación de los puntos de emisión, contaminantes normados, nivel máximo permisible y método de estimación y frecuencia aplicable, según las normas aplicables en cada caso

Punto de emisión	Equipo, etapa o equipo	Contaminante o parámetro normado	Nivel máximo permisible	Método de estimación y frecuencia
1.1	Trituración primaria	partículas	80mg/m^3	Isocinético NMX-AA-10-2001. Anual
1.5	Molienda y tamizado	partículas	80mg/m^3	Isocinético NMX-AA-10-2001. Anual
1.8	Kiln de cemento	CO	3000 mg/m^3	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-035-1976. Anual
		HCl	70 mg/m^3	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-070-1980. Semestral
		NOx	800 mg/m^3	Quimiluminiscencia. Anual
		SO_2	400 mg/m^3	Infrarrojo no dispersivo NMX-AA-55-1979. Anual
		HCT	70 mg/m^3	Semestral. Ionización de flama
		Partículas	0.15 de C[2]	Isocinético NMX-AA-10-2001. Anual
		Sb, As, Se, Ni, Mn	0.7mg/m^3 (3)	Espectrometría de absorción atómica o equivalente. Anual
		Cd, Hg	0.07 mg/m^3(4)	
		Pb, Cr, Zn	0.7 mg/m^3 (3)	
		Dioxinas y furanos	0.2 ngEQT/m^3	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de

Punto de emisión	Equipo, etapa o equipo	Contaminante o parámetro normado	Nivel máximo permisible	Método de estimación y frecuencia
				masas ambos de alta resolución. Bienal
1.9	Molienda de clinker	partículas	80mg/m^3	Isocinético NMX-AA-10-2001. Anual
1.10	Enfriamiento de clinker	partículas	100mg/m^3	Isocinético NMX-AA-10-2001. Anual
5.1	Empaque y carga a granel de producto	partículas	1536mg/m^3	Isocinético NMX-AA-10-2001. Cada dos años
2.3	Caldera auxiliar de 1.5GJ/h que usa gas natural	CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química. Anual
		Otros: según el combustible utilizado[1]		Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.
Nota 2: C es la alimentación al kiln en kg/h
Nota 3: Es la suma total de estos compuestos
Nota 4: Es la emisión de cada metal pesado por separado

Algoritmo 2.2-1. Cálculo del promedio de mediciones directas

Éste permite obtener el promedio aritmético común de los datos que se toman de un estudio de laboratorio.

1. Obtener la información del laboratorio o estudio de emisiones de la empresa, para auxiliarse, se sugiere utilizar una bitácora con los mismos campos que la tabla 2.2 de la COA como la que se muestra en el siguiente recuadro.

Recuadro 12. Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos

						Monitoreos						Sistema o equipo de control de emisiones		
Punto de emisión	Equipo o actividad sujeto a norma	Norma aplicable	Parámetro normado	Valor max perm	Unidad	1	2	3	4	Valor promedio	Unidad	Clave	Eficiencia %	Método de Cálculo Eficiencia

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) no calcula el promedio es necesario hacerlo, solamente se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, se debe de cuidar que la información corresponda al punto reportado, y que las unidades estén conforme a lo especificado en la norma correspondiente.

Ejemplo 2.2-3. Cálculo del promedio de mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 2.2 se parte de la información de los estudios de emisiones, supóngase que se cuenta con el siguiente análisis de laboratorio (ver figura siguiente) y éste es el adecuado para tomar la información (es un equipo de combustión entre 5,250 a 43,000 MJ/h de capacidad).

Estudio de emisiones a la Atmósfera

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE			RESULTADO		CONCLUSIONES
Caldera No 2						
Óxidos de Nitrógeno.	190	ppm (v)		6,40	ppm (v)	Dentro Norma
	[1]		Emisión	0,08	kg/h	
Monóxido de Carbono	N/A	ppm		0,00	ppm	No aplica
	[2]		Emisión	0,000	kg/h	
Exceso aire	40	%		29,74	%	Dentro Norma

[1] Concentraciones a 760mmHg 25ºC y 5% de O_2
[2] Concentraciones a condiciones de evaluación

Figura 19. Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera

En éste se miden los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y exceso de aire para una caldera.

La medición de monóxido de carbono se usa para calcular el exceso de aire.

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en la siguiente figura.

						Monitoreos						control de emisiones		
Punto de emision	Equipo o act sujeto a norma	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad	Clave	Eficiencia %	Met Cal Ef
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Nox	190	ppmv	8.4	10.6			9.5	ppmv	OC1	80	DI
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Ex de aire	40	%	29.54	26.44			27.99	%	NA	NA	

Figura 20. Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera

Nótese que en la hoja de cálculo se incluyó otra medición (para poder hacer un promedio, la NOM-85 pide como mínimo una) y que el punto de emisión vincula esta tabla de la COA al apartado 1.1 de la misma, la operación es, para el caso de los NOx es (8.4 + 10.6)/2=9.5ppm, se hace lo mismo para el exceso de aire.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de los estudios reales y fue tomado antes de la publicación de la NOM-085 SEMARNAT 2011.

Tabla 2.3. Emisiones anuales

En la presente se reportan tal cual las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto los normados como los no normados, para poder llenar adecuadamente esta parte de la COA se muestran diversas metodologías para realizar los cálculos.

Metodología 2.3. Reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Para el caso de las sustancias que no están catalogadas como RETC se reportan en la tabla correspondiente (2.3 para las emisiones al aire, 3.2.3 para emisiones o transferencias a través de las descargas de agua, generadas de la operación normal etc.), pero para el caso de las sustancias RETC es importante determinar en donde se deben reportar, por lo anterior es necesario tener completa la información y los cálculos (al menos) del % de sustancias RETC, en los insumos, las emisiones a la atmósfera, las transferencias y emisiones líquidas, las transferencias de residuos peligrosos y de sustancias RETC contenidos en ellas (secciones 1.2, 1.3, 2.3, 3.2.3 y 4.1, en congruencia con las secciones 1.1, 2.2 y 3.2.1 para la operación normal). También se deben de considerar los equivalentes (emisiones y/o transferencias al aire, agua, suelo y RPs) de la operación anormal (arranques, paros y/o accidentes), para poder tomarlos en cuenta en los cálculos.

Por otra parte en las tablas 1.2 y 1.3 se reportan los insumos y productos “totales” respectivamente, mientras que en la tabla 5.1, solo se debe reportar la masa de la sustancia RETC contenida en ellos (si es el caso), dicha cantidad, debe estar basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Una situación similar ocurre entre la tabla 4.1 y la 5.2, pues en la tabla 4.1 se reporta la cantidad total de residuo peligroso generado, mientras que en la tabla 5.2 sólo se debe reportar (en transferencias) la cantidad de la sustancia RETC contenida en el residuo, basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Se sugiere ver la metodología 5.2 para tener más claro en donde reportar cada cosa, el resto de las metodologías expuestas para la tabla 2.3, 3.2.3 y 4.1 ayudan a obtener la información con la cual se evaluará en qué tabla se reportan los contaminantes (todas las metodologías expuestas en el presente documento en las diferentes secciones, son complementarias ya que sirven para determinar los totales necesarios para tomar las decisiones).

Para comenzar con el análisis de la información solicitada en la tabla 2.3, donde se reportan las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto para los contaminantes normados como los no normados. A continuación se muestra un ejemplo de estimación de emisiones a partir de datos obtenidos por medición directa.

Algoritmo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por

medición directa

Generalmente, los laboratorios que hacen muestreos de contaminantes atmosféricos, los reportan en unidades como partes por millón en volumen o mg/m^3 por lo que hay que convertir dichas unidades a masa por año (kg/año, ton/año etc.).

1. Se consiguen los pesos moleculares de las sustancias que se van a utilizar, para calcularlos, se utiliza una tabla periódica de elementos para obtener las masas atómicas de los elementos que integran una molécula, mismas que al sumarse constituyen el dato deseado.

2. Se obtiene el volumen molar a condiciones que reporte el laboratorio, generalmente se reportan las cantidades bajo condiciones estándar, que corresponden a 25ºC (298.15K) y 760mmHg (una atmósfera de presión), para esto se puede utilizar la ecuación de gases ideales con una R = 0.082 Latm/(molK):

$$\text{Volumen molar} = \frac{\text{NRT}}{\text{P}} = \frac{(1\text{mol})(298.15\text{K})(0.082\text{Latm/molK})}{1\text{atm}} = 24.47\text{L}$$

3. Se divide el peso molecular del contaminante entre el volumen molar, para obtener la masa (gramos, libras, toneladas etc.) contenidas por cada unidad de volumen (g/L kg/L); como ya se explicó, generalmente se va a trabajar con g/mol, l/mol y g/L para cada caso.

   Un mol de cualquier gas, ocupa el mismo volumen, solo determinado por su temperatura y presión.

4. Una parte por millón en volumen es equivalente a una fracción de 1/1000,000 del volumen considerado, “n” partes por millón equivalen a una fracción de n/1000,000 del volumen considerado.

5. Se toma la concentración en ppm volumen promedio (reportados en la tabla 2.2 de la COA) y se aplican los pasos anteriores, así como las equivalencias de unidades necesarias (1,000L igual a un m^3, 1000mg igual a un gramo):

$$\frac{\text{X mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{Peso Molecular g/mol}}{\text{Volumen molar L/mol}} * \frac{\text{C ppm}}{1\text{x}10^6} * \frac{1{,}000\text{L}}{\text{m}^3} * \frac{1{,}000\text{mg}}{\text{g}} = \frac{\text{C} * \text{PM}}{24.47}$$

   En la ecuación anterior la “C” representa la concentración en ppm volumen y la “X” el valor (a calcular) de la concentración en mg/m^3, como podrá notarse, todas estas operaciones son iguales a multiplicar la concentración de partes por millón en volumen, por el peso molecular de la sustancia en sí y dividir el producto anterior entre el volumen molar a condiciones estándar (para este caso).

6. Para transformar la concentración expresada en mg/m^3 a unidades de emisión por año (kg/año por ejemplo) se multiplica la concentración promedio del contaminante por el flujo de los gases de chimenea (generalmente en m^3/min) por el tiempo de operación al año (horas) por el factor de conversión de mg a kg (un kg tiene 1,000,000 miligramos) y de minutos a horas (una hora tiene 60 minutos):

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{X\ mg}{m^3} * \frac{F * m^3}{min} * \frac{T\ horas}{año} * \frac{60 min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg}$$

   En la ecuación anterior la "E" representa la emisión del contaminante en cuestión en kg/año, la "X" representa la concentración del contaminante en mg/m^3, la "F" representa el flujo de salida de la emisión con el contaminante en m^3/min (unidad común), la "T" es el tiempo de emisión que debe ser prácticamente igual al tiempo de operación del equipo o etapa de proceso que produce o libera el contaminante.

7. Se repite el procedimiento para cada punto de emisión del mismo contaminante y para cada tipo de contaminante (todos sus puntos de emisión), y se capturan en la tabla 2.3 (una hoja de cálculo puede ayudar mucho para realizar este algoritmo o algún otro para ajustar las unidades de las mediciones).

Ejemplo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Para ejemplificar el algoritmo anterior, supóngase una empresa del sector va a realizar la siguiente conversión de unidades sobre un parámetro normado. Para hacerlo, se usó la una hoja de cálculo como apoyo mostrada en la siguiente figura.

R=	0.082148 Latm/molK		P=	1 atm	V	
T=	298.15 K		N=	1 mol	24.49	L
Parametro normado	PM (g/gmol)	Tiempo de op (horas/año)	C PPMv	F m3/min	X mg/m3	E kg/año
SO2	64.05	4,147.00	345.00	3,187.57	902.21	715,568.87

Figura 21. Hoja de cálculo para la estimación de contaminantes por medición directa

Para este caso, el parámetro normado es el dióxido de azufre, cuyo peso molecular es de 64.05g/mol (se deja al lector comprobarlo), el tiempo de operación, la concentración promedio (base seca) y el flujo de los gases de salida se fijaron arbitrariamente para fines de este ejemplo.

Con los datos en la parte superior de la figura se calculó el volumen molar a las condiciones dadas (estándar), para calcular la concentración en mg/m^3 se hizo el siguiente cálculo:

$$\frac{\mathrm{X\ mg}}{\mathrm{m^3}} = \frac{\mathrm{C} * \mathrm{PM}}{24.4483} = \frac{345\mathrm{ppmv} * 64.05\mathrm{g/mol}}{24.47\mathrm{L/mol}} = \frac{902.21\mathrm{mg}}{\mathrm{m^3}}$$

Para calcular la emisión final se multiplica el flujo, por el tiempo de operación, por la concentración anterior:

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{902.21\ mg}{m^3} * \frac{3{,}187.57 * m^3}{min} * \frac{4{,}147\ horas}{año} * \frac{60 min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg} = \frac{715{,}568.87 kg}{año}$$

Factores de emisión

Son números que relacionan alguna variable del proceso con la emisión de algún contaminante o familia de contaminantes específicos, básicamente lo que hay que hacer es seleccionar el factor de emisión adecuado para la emisión a estimar y hacer el cálculo con la variable correcta del proceso, misma que está en función de la forma en la que se obtuvo el factor de emisión. Para estimar las sustancias emitidas que no están normadas, considere el siguiente algoritmo.

Algoritmo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión

1. Buscar en la literatura los factores de emisión de utilidad para estimar las emisiones que no fueron obtenidas por medición directa, usualmente se usan aquellos del AP-42 de la USEPA (EEUU), NPI de Australia, los del IPCC, la información contenida en los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de Unión Europea y los homónimos correspondientes a varios países Europeos (como Alemania y España) entre otros.

2. Dentro de la literatura, encontrar el factor de emisión más adecuado para la estimación a realizar.

3. Determinar qué variable hay que conocer para usarse con el factor y la forma en la que se debe hacer el cálculo, esto es muy importante ya que se necesitará conocer el valor de la variable de proceso aplicable y como es que el autor (del factor de emisión) hizo la relación entre ellos.

   Usualmente las variables de proceso relacionadas a los factores de emisión son la cantidad de combustible o materia prima consumida, así como la producción y la operación a realizar es una simple multiplicación.

4. 4Si hay un método de control de emisiones (disminución o eliminación), para la que se está estimando (hay que cerciorarse de que dicho método tiene algún efecto sobre la emisión que se está calculando), se añade al cálculo, usualmente mediante otra multiplicación y/o división:

$$Ex = NA * FE * (1 - E)$$

Donde Ex es la emisión del contaminante "x", NA es la variable de proceso ligada al factor, FE es el factor de emisión y E es la eficiencia del equipo de control en fracción, si se utiliza % E tiene que dividirse entre 100.

Ejemplo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas)

Supóngase que se tienen 2 equipos de combustión en una empresa del sector. Para calcular las emisiones de CH_4, que es un contaminante no normado de efecto invernadero, se usaron factores de emisión que toman cuenta el combustible usado (gas natural y diesel), las operaciones se realizaron para este ejemplo en una hoja de cálculo como la mostrada en la siguiente figura.

Clave de equipo	Tipo de combustible	Combustible usad (en unidades mostradas)	PC GJ/unidad	Energia utilizada (GJ/año)	FE CH4 KgCH4/GJ	Eficiencia EC fracción	emisión kgCH4etq/año
028 Caldera	Gas Natural (m3)	211,345	0.03664766	7,745.30	1.00E-03	0.00	7.75
029 Calentador	Diesel (m3)	2,543,211	34.10725254	86,741,939.83	2.00E-04	0.00	17,360.00

Figura 22. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación del ejemplo mediante factores de emisión, de la emisión de metano a la atmósfera en calentadores y calderas

Los factores de emisión utilizados son los reportados por el IPCC (IPCC, 2003) por ser el metano un gas de efecto invernadero, ya que para calcular estas emisiones se pide utilizarlos (SEMARNAT, 2010c).

Puesto que los factores de emisión están en función de la cantidad de la energía obtenida a partir de ellos (GJ), en el cálculo se incluyeron los poderes caloríficos de los combustibles utilizados, al multiplicar este factor por la cantidad de combustible utilizado (en el año de reporte), se obtiene la energía utilizada.

Ya que los factores de emisión no incluyen el equipo de control de emisiones, es necesario conocer la eficiencia de éste en la disminución del contaminante a estimar, para efectos de este ejemplo, se tomaron valores de cero para la caldera y el calentador. El dato del consumo de combustible debe de ser congruente con la información capturada en la tabla 1.4.1 y 2.1.1.

La hoja de cálculo que se utilizó, realiza en forma automática el siguiente cálculo:

$$E_{CH4} = NA * PC_{com} FE_{CH4} (1 - Ef_{CH4})$$

$$E_{CH4} = \left(211{,}345 \frac{m^3}{\text{año}}\right)\left(0.037 \frac{\text{GJ}}{m^3}\right)\left(1X10^{-3} \frac{\text{kgCH4}}{\text{GJ}}\right)(1\text{-}0.0) = 7.75 \frac{\text{KgCH4}}{\text{año}}$$

Como se puede ver, el cálculo se realizó para la caldera de gas natural, la E_{CH4} representa la emisión de metano, NA el consumo de combustible en el periodo de reporte, PC_{com} el poder calorífico para el tipo de combustible usado y Ef la eficiencia del equipo de control de emisiones (para metano), el mismo cálculo se utilizó para el otro calentador.

Ejemplo 2.3-3. Estimación de emisiones de contaminantes no normados a partir de factores de emisión

Supóngase que una empresa del sector, tiene un horno con proceso de precalentado que produce 100,000ton de escoria de cemento (clinker) en un año. Para estimar la producción de CO_2 (sustancia RETC no normada) recurre al AP42 sección 11.6, que dice que para este tipo de instalaciones (SCC 3-05-006-22) se generan 900kg de CO_2 por cada tonelada de clinker producida. De no haber un método mejor de estimación (como un balance detallado de materiales, algún modelo matemático adaptado al proceso o algún otro), entonces el cálculo es:

$$E_{CO2} = \left(100{,}000\,\frac{ton\ de\ clinker}{año}\right)\left(0.9\,\frac{ton\ CO_2}{ton\ de\ clinker}\right) = 90{,}000\,\frac{ton\ CO_2}{año}$$

Datos históricos

Estos consisten en utilizar datos de otros procesos, similares al propio o datos de años anteriores cuando las condiciones de operación son similares a las del año de reporte, para hacer estimados de contaminantes de los que no se tienen mediciones o factores de emisión apropiados.

Con frecuencia, se tienen variables de proceso que se relacionan unas con otras de forma lineal (al menos de manera práctica), es decir, que un incremento en una significa un incremento o disminución en la otra con una cierta proporcionalidad.

Cuando se tiene información que puede contener errores significativos, se prefiere establecer un polinomio (recta o curva) que no pase por cada punto de la medición sino cerca de ellos, para el caso de variables que se relacionan de una manera lineal, la construcción de una aproximación con mínimos cuadrados se hace de la siguiente manera.

Algoritmo 2.3.3. Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos

1. Se parte de una colección de datos cuya relación se presuma real y que reflejen la información relacionada con la emisión, es decir, se busca obtener una expresión matemática que permita calcular diferentes valores de una variable respecto a otra de forma lineal como la siguiente:

$$\mathrm{p(x)} = \mathrm{a_o} + \mathrm{a_1 x}$$

Donde a_o es la ordenada de origen y a_1 es la pendiente, mientras que p(x) es la variable dependiente a calcular y x la variable independiente.

2. Se parte del siguiente supuesto:

$$\sum_{i=1}^{m}\left(p(xi)-f(xi)\right)^2=\sum_{i=1}^{m}di^2=\text{mínimo}$$

Es decir que la suma de los cuadrados de los valores absolutos de las diferencias entre la recta propuesta y los puntos dados (datos históricos colectados) sea un mínimo.

Se utilizan datos cuadrados puesto que lo que importa es la magnitud de la diferencia, así se evita el problema de cancelación de valores con diferencias positivas y negativas (todos los números elevados al cuadrado dan uno positivo).

3. Por lo tanto el problema se reduce a minimizar la siguiente expresión.

$$\sum_{i=0}^{m}[a_o+a_1x_1-f(x_1)]^2$$

4. Para encontrar el mínimo de la expresión planteada se deriva parcialmente respecto a a_o y luego parcialmente respecto a a_1, ambas derivadas se igualan a cero, posteriormente se desarrollan las sumatorias y se reagrupan los términos en función de a_o y a_1, quedando un sistema de 2 ecuaciones con dos incógnitas, (ambas con sumatorias), mismo que por su simplicidad se puede resolver por la regla de Cramer quedando de la siguiente manera:

$$a_o=\frac{[\sum_{i=1}^{m}f(x_1)][\sum_{i=1}^{m}x_i^2]-[\sum_{i=1}^{m}x_i][\sum_{i=1}^{m}f(x_i)x_i]}{m\sum_{i=1}^{m}x_i^2-[\sum_{i=1}^{m}x_i]^2}$$

$$a_1=\frac{m[\sum_{i=1}^{m}f(x_i)x_i]-[\sum_{i=1}^{m}f(x_1)][\sum_{i=1}^{m}x_i]}{m\sum_{i=1}^{m}x_i^2-[\sum_{i=1}^{m}x_i]^2}$$

Recuerde que en una sumatoria la “i” representa el elemento iésimo (primero, segundo, tercero etc.) y “m” el total de elementos, a continuación se muestra un ejemplo para utilizar adecuadamente las fórmulas obtenidas.

Ejemplo 2.3-4a y 2.3-4b. Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos

Supóngase que se tiene un equipo de combustión en una empresa del sector que es similar a otros en la compañía y no se cuenta con una forma mejor de estimar sus

emisiones de metano más que a partir de datos históricos de consumo de combustible de una caldera similar en tamaño, diseño y operación. Para este ejemplo, se hizo un ajuste con mínimos cuadrados, para calcular la emisión de CH_4, generando una ecuación que permita el cálculo de la actual. Supóngase que en el año de reporte se consumieron 123,456 metros cúbicos de gas natural en el equipo de interés.

La hoja de cálculo con los datos históricos y la regresión lineal se muestra en la siguiente figura.

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	123,467.00	4.78	1.5244100E+10	590,172.26
2	103,280.00	3.88	1.0666758E+10	400,726.40
3	97,280.00	3.40	9.4633984E+09	330,752.00
4	95,642.00	3.51	9.1473922E+09	335,230.48
5	134,789.00	4.77	1.8168075E+10	642,943.53
6	128,900.00	4.60	1.6615210E+10	592,940.00
7	101,221.00	3.60	1.0245691E+10	364,395.60
8	84,578.00	3.23	7.1534381E+09	273,186.94
9	122,021.00	4.64	1.4889124E+10	566,177.44
10	110,011.00	4.03	1.2102420E+10	443,525.33
11	137,745.00	4.80	1.8973685E+10	661,176.00
12	150,212.00	5.50	2.2563645E+10	826,904.70
13	130,189.00	4.90	1.6949176E+10	637,926.10
14	100,111.00	3.45	1.0022212E+10	345,382.95
15	123,550.00	4.53	1.5264603E+10	559,411.90
16	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
17	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
18	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
19	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
20	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**2,317,629.00**	**84.72**	2.7419539E+11	**10,017,486.81**

Figura 23. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 20 datos históricos

Los valores encontrados para a_o y a_1 son $1.1344374X10^{-1}$ y $3.5575238X10^{-5}$ respectivamente.

Puesto que en el equipo de interés el sistema de combustión es similar a los años anteriores (supuesto del ejemplo), es adecuado postular que si se consume una cantidad de combustible “x” se generará una cierta cantidad de CH_4 proporcional respecto al histórico.

Para fines prácticos de esta metodología se usa una hoja de cálculo como la mostrada, en donde se observa la “m” que representa el total de datos del histórico (20 distintas entradas de datos, pueden ser meses, años etc.), cada xi es el consumo de combustible reportado (toneladas de carbón) y cada fxi son las toneladas de CH_4 emitidas.

La (xi)^2 y la xi*fxi se colocan en la hoja porque se necesita calcular su sumatoria para alimentar las ecuaciones obtenidas de a_o y a_1.

Con la hoja de cálculo así construida es fácil sustituir obtener los valores de a_o y a_1 con los cuales la hoja de cálculo hace la determinación del consumo actual que para este caso debe ser:

$$E_{CH4} = a_o + a_1 C_{com} = 1.1344374X10^{-1} + 3.5575238X10^{-5}(123{,}456 m^3) = 4.51 kg$$

En la siguiente figura se observa una gráfica con la comparación de los datos reales con el ajuste lineal realizado.

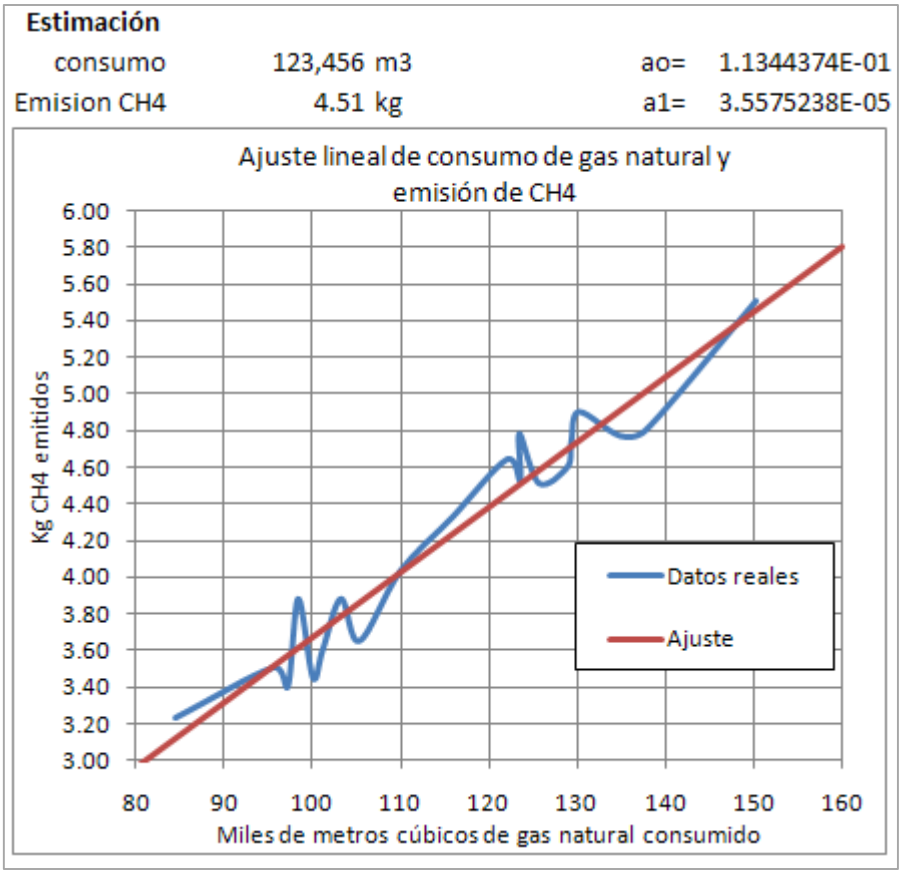


Figura 24. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones, usando 20 datos

Ya que se emiten menos de 100 toneladas en el año de reporte la emisión no deberá reportarse en la tabla 5.2 (supóngase que no hay otras emisiones de metano que

considerar).

Nota: Las cantidades de metano producidas a partir del gas natural, son parecidas a las obtenidas mediante los factores de emisión del IPCC (no deben tomarse como referencia), se usó metano para hacer simple el ejemplo, pero en la realidad se puede utilizar para aquellos contaminantes que no cuenten con una mejor opción (medición directa, factores de emisión adecuados), se debe de justificar plenamente el uso de datos históricos propios (o de un proceso o equipo similar) para calcular una emisión, para el ejemplo se da por hecha esta justificación.

Nota 2: La SEMARNAT autoriza el uso de datos históricos siempre y cuando sean al menos 5 datos o los provenientes de 5 años.

Si se hace el ejemplo anterior realizado con 5 datos, no cambia mucho el valor encontrado (para este caso), los datos tomados en cuenta son los últimos:

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
2	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
3	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
4	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
5	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**574,633.00**	**21.10**	6.6726466E+10	**2,446,635.18**

Figura 25. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 5 datos históricos

La nueva gráfica y los nuevos valores de ao y a1y del resultado son:

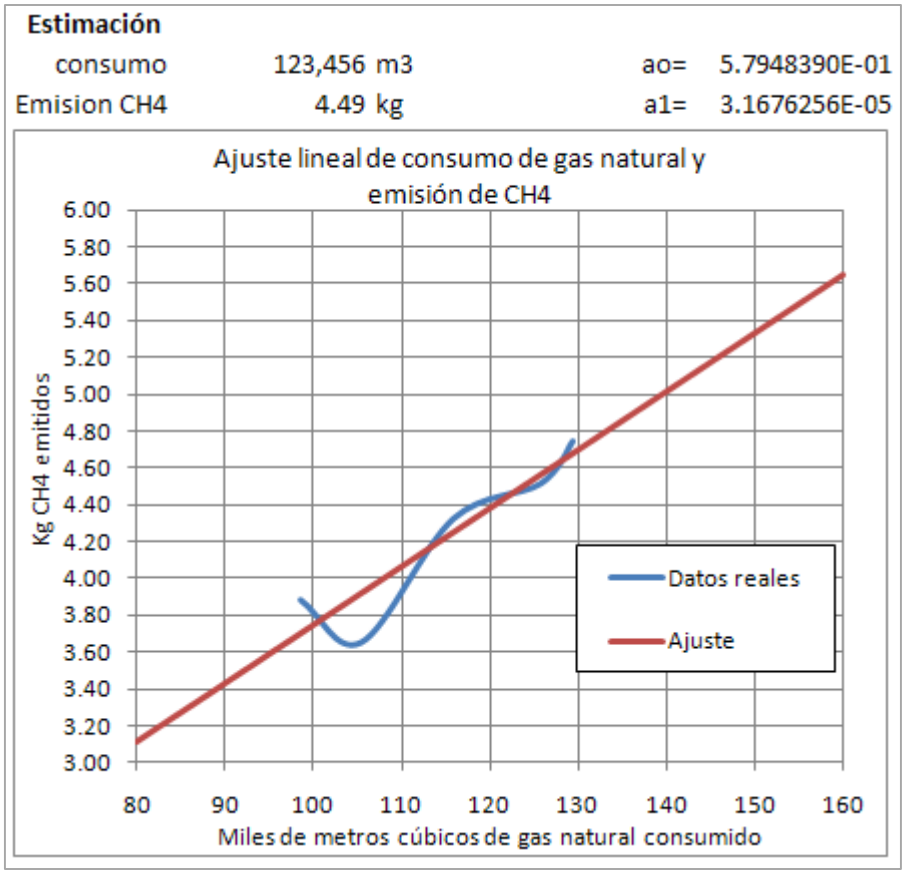


Figura 26. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones, usando 5 datos

Nota: El cálculo de la emisión usando 20 datos y solo 5 no varía de forma significativa (4.51 vs 4.49 kg de metano) ya que las mediciones fueron las adecuadas (para efectos del ejemplo), esto podría no suceder en los casos reales por lo que tener una mayor cantidad de datos minimizaría el posible error, se fijaron 5 datos como mínimo tratando de ser prácticos sin sacrificar demasiado la confiabilidad, pero no se limita a este número, de tener disponibles más datos (confiables) se recomienda usarlos.

Balance de materiales

Es una de las formas más empleadas en la industria para determinar salidas, entradas o acumulaciones en el proceso productivo, se basa en que la materia no se crea ni se destruye en el interior de éste, solo se transforma (para efectos prácticos, se transforma en otro tipo de materia), para hacer un balance emplea el siguiente algoritmo general.

Algoritmo 2.3-4. Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales

1. Delimitar el sistema a analizar, este por lo general es un equipo o una sección o etapa del proceso en donde se generan contaminantes.

2. Determinar las entradas y salidas del proceso, en este caso, corrientes de entrada y salida más las emisiones de contaminantes.

3. Identificar los componentes de interés y la fracción conocida de cada uno de ellos en cada corriente.

4. Plantear el sistema de ecuaciones correspondiente, el número de variables desconocidas debe de ser igual al número de variables conocidas (flujos, composiciones), si se tienen menos ecuaciones que variables el sistema esta subespecificado y no se puede resolver (al menos no por un balance simple), si existen más ecuaciones que variables el sistema está sobre especificado (existen datos de más).

5. Si existen reacciones químicas, éstas deben estar balaceadas y se plantean con toda la información que se disponga, con base en ellas se hace el planteamiento del consumo y/o producción de la sustancia de interés que para fines prácticos, se puede considerar como otra entrada y/o salida del proceso.

6. Resolver el sistema de ecuaciones, para ello una herramienta de cálculo electrónica suele ser de gran utilidad.

Ejemplo 2.3-5. Balance de materiales para la determinación de partículas emitidas a la atmósfera y determinación del cumplimiento de la NOM-043-SEMARNAT-1993

Este cálculo implica conocer la emisión bruta del equipo en cuestión y la cantidad de partículas retenidas por el sistema de control más un cálculo según la norma referida para comparar. Supóngase que una empresa de cal tiene un sistema colector de polvos en la zona del horno rotatorio horizontal (kiln), encendido con carbón y que produce 100,000ton de producto al año (cal).

Para calcular las emisiones de partículas de este proceso (secado y almacenamiento) se consultó el AP42 sección 11.17 para el horno antes citado, sin control de emisiones. El factor tomado es de 180kg de partículas por tonelada de cal producida (entregada por el horno al menos, no como producto final ya que aún faltan otras operaciones). El cálculo correspondiente es el siguiente.

$$\text{Emisión de partículas} = \left(\frac{1\text{X}10^5\text{ton de cal viva}}{\text{año}}\right)\left(\frac{0.180\text{ton}}{\text{ton de cal viva}}\right) = \frac{18{,}000\text{ton}}{\text{año}}$$

Ahora hay que restarle a esta cantidad la masa de partículas colectadas por el sistema de control de emisiones (precipitadores, filtros de bolsas etc.), supóngase que para este caso, se tuvieron 17,820ton/año de partículas capturadas por este sistema, en tal caso la emisión real es la diferencia, que corresponde a 180ton/año de partículas.

Puesto que en ocasiones no es posible saber qué cantidad de partículas proviene de qué equipo, se puede obtener el mismo resultado a partir de la eficiencia del equipo de control, para este caso supóngase que es de 99%, el cálculo es el siguiente:

$$\text{Emisión de partículas} = \left(\frac{18{,}000\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(1 - \frac{99}{100}\right) = \frac{180\text{ton}}{\text{año}}$$

Por lo general, la eficiencia de estos sistemas es igual o mayor al 99% y si no se conoce la eficiencia real o puntual del equipo, muchas veces se toma la nominal que es proporcionada por el fabricante.

Las partículas colectadas tienen una composición que varía. Como se puede ver en el presente ejemplo, todos los números concuerdan al utilizar diferentes formas de calcular la emisión, en los casos reales, generalmente no ocurre esto, por lo que el responsable del cálculo debe de elegir la forma de estimación más confiable según su caso.

Ahora, para saber si se cumple con la norma NOM-043, se necesita calcular el límite máximo de emisión de partículas, mismo que está en función del flujo de gas que lleva las partículas y de la zona en donde se encuentre la instalación. Para este ejemplo, supóngase que la instalación no está en una zona crítica.

Puesto que la ecuación requiere que el flujo de aire esté en metros cúbicos a condiciones normales (298K y 101,325Pa, base seca) por minuto, por lo que hay que ajustar la información que se tiene del proceso (2,000,000Nm^3/h a 273K y 101,325Pa, base seca). El ajuste de condiciones es el siguiente:

$$2{,}000{,}000\,\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}\left(\frac{295\text{K}}{273\text{K}}\right) = 2{,}161{,}172.16\,\frac{\text{nm}^3}{\text{h}}$$

Para fines prácticos, en estas condiciones, el volumen de un gas es directamente proporcional a su temperatura, ya que la nueva condición tiene una temperatura mayor que la original, es lógico esperar que se tenga un volumen de gas mayor. Respecto a las unidades, en la literatura consultada se manejó el "Nm^3" como metro cúbico a condiciones "estándar", ahora para indicar las condiciones normales, se usó la nomenclatura "nm^3" para hacer la diferencia en este ejemplo. Puesto que no hay cambio de presión de una condición a otra, no es necesario hacer otro ajuste, únicamente obtener el flujo de gas en minutos, el cálculo es el siguiente:

$$\left(2{,}161{,}172.16\,\frac{nm^3}{h}\right)\left(\frac{h}{60min}\right) = 36{,}019.54\,\frac{nm^3}{min}$$

Con el valor ajustado, se hace el cálculo del límite máximo de emisión de partículas, usando la ecuación descrita en la norma, el cálculo es el siguiente.

$$\mathrm{E} = \frac{4{,}529.7}{\mathrm{C}^{0.42}} = \frac{4{,}529.7}{\left(36{,}019.54\,\frac{\mathrm{nm}^3}{\mathrm{min}}\right)^{0.42}} = 55.249\,\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{nm}^3}$$

Ahora se hace el cálculo de emisión máxima por año para compararlo con el real, obtenido previamente. El cálculo es el siguiente:

$$\left(\frac{55.249 mg}{nm^3}\right)\left(\frac{ton}{1X10^9 mg}\right)\left(\frac{2{,}161{,}172.16 nm^3}{h}\right)\left(\frac{8{,}000 h}{año}\right) = 955.929\,\frac{ton}{año}$$

Dado el resultado, la emisión con sistema de control de emisiones es menor al límite máximo calculado. De no tener el sistema de control sería imposible cumplir con esta norma.

Modelo matemático

Este tipo de metodologías de cálculo incluyen una comprensión más a detalle del proceso productivo, expresada en forma de ecuaciones, inecuaciones, matrices, etc. mediante las cuales se pueden hacer estimaciones y predicciones razonablemente buenas.

En el modelo matemático puede incluir la cinética de reacciones químicas, los fenómenos de transporte propios de cada etapa, balances de materia y energía, las características de cada equipo en particular etc. más una estrategia de solución (métodos numéricos y/o analíticos) para extraer información útil del modelo, por lo general, todo se incluye en un software que mediante una interface pide al usuario información del mismo proceso para estimar otro aspecto de él.

Algunos ejemplos de estos paquetes de cómputo disponibles para cálculos de ingeniería (particularmente ingeniería química y de generación de energía) son:

APMonitor Modeling Language, ASCEND, Aspen Plus, Aspen HYSYS, Aspen Custom Modeler by Aspen Technology, ASSETT, D-SPICE and K-Spice by Kongsberg Oil & Gas Technologies AS, CADSIM Plus by Aurel Systems Inc., CHEMCAD by Chemstations, COCO simulator, COMSOL Multiphysics, Design II for Windows by WinSim Inc., Distillation Expert Trainer, DWSIM (open-source), EcosimPro EMSO, the Environment for Modelling, Simulation and Optimisation from the ALSOC Project, Dymola FlowManager™ by FMC Technologies, GIBBSimgPROMS by PSE Ltd, INDISS by RSI, ICAS: Integrated Computer Aided System developed by CAPEC, IDEAS by Andritz Automation, ISE Simulator by VRTech Jacobian LIBPF, the C^{++} LIBrary for Process Flowsheeting, Mobatec Modeller by Mobatec, OLGA by SPT Group, Omegaland y Yokogawa, OpenModelica, PIPE-FLO Professional by Engineered Software, Inc., PottersWheel Matlab toolbox to calibrate parameters in chemical reaction networks, Prode Sim Properties, ProSimulator by Sim Infosystems, ProSimPlus by ProSim, Petro-SIM, PETROX,

ProMax & TSWEET and PROSIM by Bryan Research & Engineering, SimCreate by TSC Simulation, Simulis by ProSim SPEEDUP by Roger W.H. Sargent and students, SolidSim - flowsheet simulation of solids processes by SolidSim Engineering GmbH, SuperPro Designer by IntelligenSysCAD System7 by Epcon International, UniSim Design & Shadow Plant by Honeywell, Usim Pac by Caspeo, VMGSim by Virtual Materials Group entre otros.

Cálculos de ingeniería

Éstos son todos aquellos que se hacen, con fundamento en el conocimiento del proceso mismo (empírico y teórico) para hacer una estimación específica, pueden incluir consideraciones y suposiciones muy particulares para el caso (deben estar fundamentadas).

Ejemplo 2.3-6ª. Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido)

En muchos sectores industriales se manejan hidrocarburos, como combustibles, insumos, solventes y materias primas. Estos compuestos, muy útiles al hombre cuando están contenidos en procesos industriales y aplicaciones específicas, se convierten en contaminantes al ser liberados. En el manejo de hidorcarburos es común tener corrientes que son constituidas por componentes puros (o relativamente puros como el gas natural, usado como combustible) y otras que llevan una gran cantidad de componentes (combustibles líquidos, solventes, reactivos químicos por ejemplo), para estimar la masa total de emisiones (TOCs, COVs, etc.) en ocasiones es necesario determinar qué y cuanto de cada componente es emitido.

Para lograrlo, es necesario hacer consideraciones particulares para cada caso, ya que el mecanismo y condiciones particulares que generan la emisión pueden variar, por ejemplo, si se tiene una corriente en fase gaseosa (gas o vapor), con diversos hidrocarburos en ella, la especiación de ellos será según la fracción en masa de cada uno de ellos, supóngase que se tiene una corriente de gas natural con la siguiente composición.

Recuadro 13. Composición del gas natural en fracción masa para la especiación de emisiones iguales a la composición del fluido manejado

Componente	Fracción en masa
Metano	0.95
Etano	0.04
CO_2	.01

Y que la emisión total de compuestos orgánicos totales (TOCs) generada en fuentes todas las fuentes (bridas, válvulas, sellos, etc.) fue de 8,240kg/año usando los factores de emisión de la USEPA para estimar emisiones fugitivas en la industria de manufactura de químicos orgánicos sintéticos.

Para estimar la emisión de metano se procede como ya se explicó:

$$E_{CH4} = E_{TOC}\left(\frac{f_{CH4}}{f_{TOC}}\right) = \left(8{,}240\,\frac{kg}{año}\right)\left(\frac{0.95}{0.99}\right) = 7{,}907.07\,\frac{kg}{año}$$

Suponiendo que no haya otra emisión de metano en la instalación, los 8,240kg emitidos en el año de reporte se deben de reportar en la tabla 2.3 de la COA, si hubiera otras fuentes de emisiones, estas se tendrían que sumar y si el total fuera mayor a 100,000kg/año entonces se reporta en la tabla 5.2 por ser una sustancia RETC.

Para el caso del CO_2 contenido (llamado "asociado") se hace lo mismo, la contribución a la emisión total proveniente de esta línea es:

$$E_{CO2} = \left(\frac{E_{TOC}}{f_{TOC}}\right) f_{CO2} = \left(\frac{8{,}240 kg/año}{0.99}\right) 0.01 = 82.23\,\frac{kg}{año}$$

Esta contribución se evalúa de igual forma que el metano ya que también es una sustancia RETC (umbral de emisión de 100,000kg), es decir, se suma con la de otras fuentes como otras líneas con CO_2 asociado, de quemadores, calentadores, calderas, otros procesos que lo generen y emitan etc.

Esta suposición también se puede aplicar a sustancias líquidas que tienen volatilidades muy similares

Ejemplo 2.3-6b. Estimación de emisiones por especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido)

Continuando con el ejemplo anterior, si el mecanismo físico que genera la emisión es aquel en donde el líquido contenido en una corriente es constituido por componentes con volatilidades diferentes primero sufre una separación súbita de fases (flashes) el vapor que sale contendrá una fracción mayor de componentes ligeros.

Para ejemplificar la estimación partiendo del escenario anterior, supóngase que tiene una corriente de hidrocarburos (como los solventes usados en ejemplos anteriores) con la siguiente composición:

Componente	x (frac peso liq)
Benceno	0.12
Tolueno	0.18
Etil Benceno	0.1
Estireno	0.59
heptano	0.01
Total	1

Figura 27. Imagen de la hoja de cálculo con la información de la composición de la mezcla de solventes usada en el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Para poder realizar los cálculos se necesita información adicional, como las constantes de la ecuación de Antoine para obtener la presión de vapor y el peso molecular y el umbral de emisión de sustancias RETC, estos valores se muestran a continuación.

	Antoine para Po			Más información utilizada				
	A	B	C	C	H	Cl	PM	Um kg/año
Benceno	9.28069	2788.507	-52.36	6	6	0	78.00	1000
Tolueno	9.3905	3094.543	-53.773	7	8	0	92.00	N.A.
Etil Benceno	9.39937	3279.468	-59.944	8	10	0	106.00	N.A.
Estireno	9.32315	3269.671	-67.15	8	8	0	104.00	1000
heptano	9.27321	2919.943	-56.25	7	16	0	100.00	N.A.

Figura 28. Imagen de la hoja de cálculo con la información consultada para el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Los cálculos se realizan de la siguiente manera: Se calculan las fracciones mol (Xi) de todos los componentes en el líquido, empleando la fracción peso del mismo (xi), y que fue dada anteriormente, para el caso del benceno el cálculo es como sigue (i=1):

$$X_i = \frac{x_i(\frac{1}{PM_i})}{\sum_1^n x_i(\frac{1}{PM_i})} = \frac{0.12(\frac{1}{78})}{0.12\left(\frac{1}{78}\right) + 0.18\left(\frac{1}{92}\right) + 0.10\left(\frac{1}{106}\right) + 0.59\left(\frac{1}{104}\right) + 0.01(\frac{1}{100})} = 0.1506$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, después se calcula la presión de vapor (real) de cada componente con la ecuación de Antoine, las constantes correspondientes (A, B y C) al componente y la temperatura en grados kelvin (T) para el caso del benceno se tiene:

$$\mathrm{Pv_i} = 100\mathrm{e}^{\mathrm{A_i}-\mathrm{B_i}/(\mathrm{T}+\mathrm{C_i})} = 100\mathrm{e}^{9.28069-2788.507/(298+(-52.36))} = 12.6020\mathrm{kPa}$$

Para este ejemplo supóngase que 25ºC representa adecuadamente las condiciones de evaporación observados en la fuente, esta temperatura se tiene que determinar adecuadamente en un caso real.

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, con los resultados anteriores se calcula la presión parcial de cada componente para el caso del benceno el cálculo es:

$$\mathrm{Pp_i} = \mathrm{X_i Pv_i} = 0.1506 * 12.6020\mathrm{kPa} = 1.8986\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo para obtener las otras presiones parciales de los otros componentes para que al sumarlos se obtenga la presión de vapor de la mezcla (Pv_T), que es de 3.2338kPa. Ahora, suponiendo una mezcla ideal, las fracciones mol del gas corresponden a las fracciones de las diferentes presiones parciales respecto a la presión de vapor de la mezcla, para el caso del benceno el cálculo es:

$$Y_i = \frac{Pp_i}{Pv_T} = \frac{1.8986kPa}{3.2338kPa} = 0.5871$$

Se hace lo mismo para el resto de los componentes. Para calcular el peso molecular promedio (PM_{pro}) de la mezcla (el vapor), se suman los productos de la multiplicación del peso molecular de cada componente por la fracción mol en el vapor de este mismo, el resultado es 86.0589.

Si la emisión total anual de toda la línea que maneja la corriente del ejemplo es de 1803kg/año (supuesta para este ejemplo), calculada a partir de algún otro método de estimación de COVs totales (como los explicados en otros ejemplos), entonces la cantidad de moles se obtiene al dividir esta cantidad entre el PM_{pro} antes calculado, siendo el resultado de 86.0589, finalmente para estimar la emisión por componente se multiplica la fracción mol del gas por el PM de la especie por la emisión total en kgmol, para el caso del benceno es:

$$\mathrm{E_{ben}} = \mathrm{f_i PM_i E_{TOT}} = (0.5871)(78)\left(20.95\frac{\mathrm{kgmol}}{\mathrm{año}}\right) = 959.44\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{año}}$$

Los cálculos anteriormente referidos se pueden hacer con facilidad en una hoja de cálculo como la que se presenta a continuación, en ella se aprecian todos los resultados.

Componente	x (frac peso liq)	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM avg	Em (kg/año)
Benceno	0.12	0.150660344	12.6020	1.8986	0.5871	45.7949	959.44
Tolueno	0.18	0.191600655	3.7618	0.7208	0.2229	20.5054	429.60
Etil Benceno	0.1	0.09238606	1.2567	0.1161	0.0359	3.8057	79.73
Estireno	0.59	0.555560019	0.7903	0.4391	0.1358	14.1209	295.84
heptano	0.01	0.009792922	6.0498	0.0592	0.0183	1.8320	38.38
Total	1	1	24.4606	3.2338	1.0000	86.0589	1,803.00
	COVs tot =	1,803.00	Kg/año derivados solamente del manejo				
	COVs tot =	20.95	kgmol/año				

Figura 29. Imagen de la hoja de cálculo usada para resolver el cálculo de estimaciones de emisiones fugitivas con composición diferente a la del fluido de la línea origen

Ahora se compara la emisión de benceno y estireno con el umbral de emisión, (1,000kg/año), suponiendo que esta sea la única fuente de estos contaminantes y no

se alcanza a rebasar éste, se reportan en la tabla 2.3 en “otros”.

Nótese como la fracción mol de benceno en el gas es significativamente mayor que la correspondiente en el líquido, mientras que el caso del estireno es contrario, en estos casos es evidente que no se puede suponer que la concentración de la corriente que maneja la fuente es igual a la emisión de hidrocarburos emitidos a la atmósfera.

Ejemplo 2.3-7. Cálculo de emisiones de un solvente mediante la estimación del coeficiente de transferencia de materia

En la industria en general, el uso de diversos compuestos químicos como solventes, insumos o materia prima es común. La estimación de factores de emisión es relativamente simple en comparación con el uso de modelos matemáticos que describen los fenómenos involucrados en la emisión del contaminante, en este caso, a la atmósfera, ya que requiere de más información y más detalle. Sin embargo, son capaces de proveer un estimado basado en las condiciones específicas del sitio y por ende, más preciso y exacto.

Para este ejemplo supóngase que se tiene, en alguna empresa del sector, un recipiente en donde hay contenido metanol, con una superficie expuesta de 0.35m2 a 296K y con un viento de 6.2km/h. Además se conoce la presión de vapor del metano, equivalente a 13.16kPa.

El cálculo del coeficiente de transferencia de masa entre la fase líquida y la gaseosa se hace usando la siguiente ecuación, proporcionada por el Manual Técnico de Estimación de Emisiones (para la manufactura de explosivos en este caso) publicado por el Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010):

$$K_{CH4} = \frac{0.00438(0.62138V_v)^{0.78}(18/PM_{CH4})^{1/3}}{3.2808}$$

Donde la K representa el coeficiente de transferencia de masa (en m/s), la “V” es velocidad, PM el peso molecular. Los subíndices especifican a que corresponde el valor de la variable. “CH4” indica la especie, en este caso, metano, la “v” es viento (Vv es velocidad del viento promedio), “Tan” el tanque. La ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$\mathrm{K_{CH4}} = \frac{0.00438\left(0.62138\left(6.2\frac{\mathrm{km}}{\mathrm{h}}\right)\right)^{0.78}\left(18/\left(\frac{32\mathrm{kg}}{\mathrm{kgmol}}\right)\right)^{1/3}}{3.2808} = 0.0032\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$$

Ahora, se calcula la tasa de evaporación (emisión) del compuesto usando la siguiente ecuación.

$$E_{CH4} = \frac{PM_{CH4} K_{CH4} A_{Tan} Pv_{CH4}}{RT} = \frac{\left(32 \frac{kg}{kgmol}\right)\left(0.0032 \frac{m}{s}\right)(0.35 m^2)(13.16 kPa)}{\left(8.314 \frac{kPam^3}{kgmolK}\right)(296K)} = 1.89X10^{-4} \frac{kg}{s}$$

Si se operó 8,000h en el año de reporte, entonces se emitieron 5,443.1552kg/año de metanol, que en este caso se reporta en la tabla 2.3 de la COA en “otros”.

REGISTRO DE DESCARGAS (EMISIONES) A CUERPOS DE AGUA Y TRANSFERENCIAS DE CONTAMINANTES EN EL AGUA

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta Sección se reporta el consumo o aprovechamiento de agua y los contaminantes que se emiten o transfieren a ésta. Los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Cálculo del volumen de aprovechamiento de agua de proceso y de servicios auxiliares.
- Determinación de puntos de descarga de agua residual de todo el establecimiento.
- Identificación del destino del agua residual.
- Determinaciones de los volúmenes de todos los puntos de descarga.
- Identificación de los parámetros que se miden, y los que se deben medir, en cada descarga.
- Cálculo de las emisiones y transferencias anuales de contaminantes de las descargas de aguas residuales.

Notas

1. Para el caso de descargas de aguas de desecho al alcantarillado municipal, el reporte se hace para la entidad federativa correspondiente, cuando dicha entidad federativa recopile o solicite esta información, de no ser así, se tiene que hacer el reporte a la federación.
2. Para las empresas que captan agua de lluvia y la utilicen, deberán de manifestarlo en la tabla 3.1 como “otra” fuente de extracción para ser considerado en el balance de aguas de la empresa.
3. Si el agua de lluvia captada se mezcla con algún material contaminante o con corrientes de agua de desecho y/o con aguas de proceso, se deberá incluir en el balance del agua y reportarse la descarga en la tabla 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3.

Para elaborar esta sección la información requerida se puede obtener de los siguientes documentos:

Recuadro E. Información requerida para reportar la Sección III de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 3.1 Aprovechamiento	
Información que se solicita: fuentes de extracción de agua, número de título de concesión o asignación, región hidrológica, aprovechamiento anual	
Documentos de soporte y referencias: título de concesión o asignación de la fuente de extracción o abastecimiento de agua (CNA-01-003, CNA-01-008 o CNA-01-010), Contrato de abastecimiento de agua con el municipio o la delegación, recibo/factura del servicio de abastecimiento de agua.	
• Elección incorrecta de la región hidrológica	**Ejemplo 3.1** Registro y cálculo de consumos de agua

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
de acuerdo a la ubicación del establecimiento • Selección errónea de unidades	
Tabla 3.2.1 Descargas a bienes nacionales (emisión) y al alcantarillado (transferencias)	
Información que se solicita: tipo de descarga número de la descarga, procedencia de la descarga, destino de la descarga, nombre del cuerpo receptor de agua nacional, región hidrológica, tratamiento anual dentro del establecimiento	
Documentos de soporte y referencias: para emisión (descarga a cuerpo de aguas nacionales): permiso de descarga de aguas residuales (CNA-01-001), condiciones de descarga, gastos volumétricos de agua tratada; para transferencia (descarga al alcantarillado), permiso de descarga, gastos volumétricos de agua tratada.	
Reporte de descargas al alcantarillado como emisión, siendo estas transferencias	**Ejemplo 3.2.1** Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua
Tabla 3.2.2 Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Información que se solicita: volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Documentos de soporte y referencias: Gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales sólo cuando se descarga a aguas nacionales	
• El volumen total de descarga no corresponde a la suma de descargas consideradas como emisiones • Descargas reportadas en unidades diferentes a metros cúbicos, lo que magnifica el valor de la descarga	**Ver abajo en este recuadro, la información para la tabla 3.2.3 de la COA**
Tabla 3.2.3 Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales	
Información que se solicita: parámetro, volumen, concentración y emisión de cada descarga emisión total anual	
Documentos de soporte y referencias: de descargas que se emiten; reportes trimestrales que incluyen gastos volumétricos, estudios de monitoreos de las aguas residuales, presentados a la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales. De descargas que se transfieren: declaraciones trimestrales y anuales que presentan en las oficinas autorizadas por la Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP), monitoreos de descargas de aguas residuales, gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales.	
• El valor de la descarga no corresponde a las unidades de volumen (litros/año), concentración de cada contaminante (mg/litro) y emisión de cada contaminante (mg/año) • Omisión del reporte de parámetros normados para algunas descargas reportadas en la tabla 3.2.1 • Confusión en el reporte entre concentración y emisión • Error en el cálculo de emisión para cada contaminante • No se suman las emisiones de cada contaminante de todas las descargas, para obtener la emisión total anual • Cálculo incorrecto en la conversión de unidades al momento de reportar la emisión total anual	**Metodología general 3.2.2** para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Criterios para el reporte** de contaminantes en descargas de agua residuales cuando se tienen valores por debajo del límite de detección **Algoritmo 3.2.3-1** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Ejemplo 3.2.3-1a** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Figura 27** Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales. (parámetros de la NOM-002-SEMARNAT-1996) **Figura 28** Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas.

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	Ejemplo 3.2.3-1b Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la concentración de cada uno **Ejemplo 3.2.3-2** Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

Metodologías y memorias de cálculo

Tabla 3.1. Aprovechamiento o uso de agua

En esta tabla se tiene que incluir cuánta agua se tomó de cada fuente (pozos, red de agua, etc.). Para obtener este dato, por lo general es suficiente con sumar los consumos parciales cuidando las unidades. Se sugiere llevar una hoja de cálculo en donde se pueda registrar adecuadamente el agua que se consume por tipo de fuente, de preferencia en metros cúbicos.

Ejemplo 3.1. Registro y cálculo de consumos de agua

Para una empresa del sector, se calcula el consumo de agua partiendo de los pagos de los consumos tomados de la red de suministro, los volúmenes de extracción de agua subterránea y superficial, la siguiente figura resume la información de la empresa.

Período de tiempo	Superficial m3	Subterránea m3	Red m3
enero	1,363		246
febrero	1,556		281
marzo	1,473		285
1er trimestre	4,392	0	812
2do trimestre	3,465	16,721	865
3er trimestre	3,753	13,422	722
4to trimestre	3,442	14,234	852
Totales	15,052.00	44,377.00	4,063.00

Figura 30. Imagen de la hoja de cálculo usada para recopilar la información de consumos de agua del ejemplo de cálculo de éstos. El resultado es la suma en cada caso.

Nota: La fila del 1er trimestre es la suma de los consumos por meses, se presenta así porque en algunos casos se tienen notas, facturas, permisos o mediciones de consumos por meses.

Para los datos en litros se hizo la conversión a metros cúbicos (dividir entre 1,000), y el resto fue sumar cada consumo.

Apartado 3.2. Descarga de aguas residuales

Tabla 3.2.1. Descarga a cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales (emisión) y alcantarillado (transferencia)

En la presente, se debe capturar la información que permita identificar en donde se realizan las descargas de agua residual, y en función de esto, definir si se trata de emisiones (cuando se envían a aguas o bienes nacionales) y/o transferencias (cuando se envían al alcantarillado); así como el tipo de tratamiento recibido y la cantidad de agua tratada dentro del establecimiento.

Para calcular las cantidades a reportar, la metodología más usada es la de registrar y sumar los volúmenes de agua tratada a lo largo del tiempo (un periodo anual de actividades), apoyándose en documentos y mediciones sobre las mismas.

Ejemplo 3.2.1. Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua

Partiendo de la información de pago de derechos de descargas de aguas residuales que se emiten (para riego) de una empresa del sector, de las descargas a un cuerpo superficial y del medidor de descargas de aguas residuales que se transfieren (al alcantarillado), se construyó la siguiente hoja de cálculo que se aprecia en la siguiente figura.

Agua para Riego

Trimestre	1ero	2do	3ero	4to	Total anual
Descarga (m^3)	152	201	110	114	577

Agua descargada a un cuerpo superficial de agua

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	130	134	121	98	77	88
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	143	155	67	75	113	131
Tota	1,332					

Agua descargada a las alcantarillas

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	119	101	88	73	64	69
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	77	80	45	65	70	75
Tota	926					

Figura 31. Imagen de la hoja de cálculo usada para el cálculo de los volúmenes de descargas de agua

Los totales corresponden a la suma de las descargas y transferencias de cada periodo de tiempo, se cuidó que los datos ingresados en la hoja cálculo tuvieran las mismas unidades.

Tabla 3.2.2. Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales

Tabla 3.2.3. Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales

En estas tablas, se tiene que capturar la información que identifica los volúmenes de las descargas y contaminantes presentes en las descargas de agua residual, los cuales se emiten (a aguas o bienes nacionales) o se transfieren (al alcantarillado).

Para obtener el requerimiento de la tabla 3.2.2, el volumen total anual de descargas debe de corresponder a la suma los volúmenes de agua residual, pero sólo de las descargas que se vertieron en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales en un periodo anual de actividades, para ello, los documentos y mediciones sobre las mismas, son la fuente principal de información.

Para poder obtener el volumen de cada descarga, requerido por la tabla 3.2.3 se tienen que estimar básicamente igual que para la tabla 3.2.1. Para poder calcular la emisión o transferencia de contaminantes presentes en el agua, hay que considerar que éstas podrían reportarse en la tabla 5.2 por lo que se debe de hacer la misma consideración que se expuso para la tabla 2.3, misma que se muestra a continuación.

Metodología general 3.2.2. Reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Dada la estructura de la COA es importante saber en donde reportar la información, esta metodología es básicamente la misma que la 2.3, se sugiere revisarla junto con la 5.2 para tener más claridad sobre este importante aspecto del reporte de la COA.

El resto de los algoritmos y ejemplos presentes para esta tabla, apoyan en la elaboración de los cálculos que es necesario hacer antes de evaluar en dónde reportar la información.

Por lo general, en el cálculo de emisiones y transferencia de contaminantes presentes en el agua, se parte de mediciones directas, mismas que en ocasiones reportan valores por debajo del límite de detección (del método analítico de laboratorio), por lo que la SEMARNAT ha establecido criterios al respecto, mostrados a continuación. Posteriormente se muestran los ejemplos y algoritmos de cálculo relacionados con la medición directa, aunque también pueden hacerse por cualquier

otra metodología (modelos matemáticos, balance de materia, factores de emisión, etc.) siempre y cuando esté justificado.

Criterios para el reporte de contaminantes en descargas de agua residuales cuando se tienen valores por debajo del límite de detección

Para estimar las emisiones al agua de contaminantes que presentan valores por debajo del límite de detección en los monitoreos realizados, el establecimiento debe usar un juicio razonable sobre la presencia y cantidad de contaminante, basado en la mejor información disponible. Una señal de que la cantidad de químico está por debajo del límite de detección no es equivalente a afirmar que el producto químico no está presente.

Se consideran los siguientes criterios para el reporte de contaminantes en descargas de aguas residuales:

a) Si todos los monitoreos para una sustancia química están por debajo del límite de detección y sin embargo se tiene conocimiento de que el químico está presente, esto es cuando el establecimiento tiene dentro de sus insumos la sustancia de referencia o esta se produce o maneja dentro del proceso, deberá emplearse y reportarse una concentración equivalente a la mitad del límite de detección.

b) Si todos los monitoreos para una sustancia química reportan un valor por debajo del límite de detección del método analítico y no existe ninguna posible fuente de la sustancia química en el proceso, se podrá emplear un valor de cero para el reporte y estimación de las emisiones.

c) Si un establecimiento genera una descarga de agua residual, la cual a su vez proviene de una corriente de alimentación al establecimiento y de acuerdo a los muestreos realizados por un laboratorio acreditado esta alimentación contiene de fondo una concentración de un contaminante. El establecimiento sujeto a reporte de la COA deberá estimar y reportar las emisiones considerando la contribución del contaminante generada por sus operaciones. El establecimiento deberá presentar los resultados de los monitoreos en formato impreso ante la SEMARNAT en conjunto con su COA, así como las memorias de cálculo empleadas en la estimación de las emisiones.

d) Si los monitoreos de una descarga de agua residual cuentan con al menos un valor de concentración por encima del límite de detección para el contaminante a reportar. En el cálculo del valor promedio de la concentración del contaminantes, deberá considerarse para los valores que se reportaron por debajo del límite de detección un valor de concentración equivalente al límite de detección y para los valores por encima del límite de detección deberá emplearse el valor numérico reportado en el monitoreo.

Algoritmo 3.2.3-1. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Dado que las normas en materia de agua piden una serie de parámetros ya incluidos en la COA, cada empresa tendrá que tomar muestras de sus descargas (transferencias o emisiones), para hacer determinaciones de cada parámetro (que aplique a su caso), ya que la concentración a reportar en la COA debe ser el promedio aritmético de las concentraciones determinadas en el período de reporte. Este algoritmo, corresponde al cálculo de un promedio aritmético común (igual que el usado para el requerimiento de tabla 2.2).

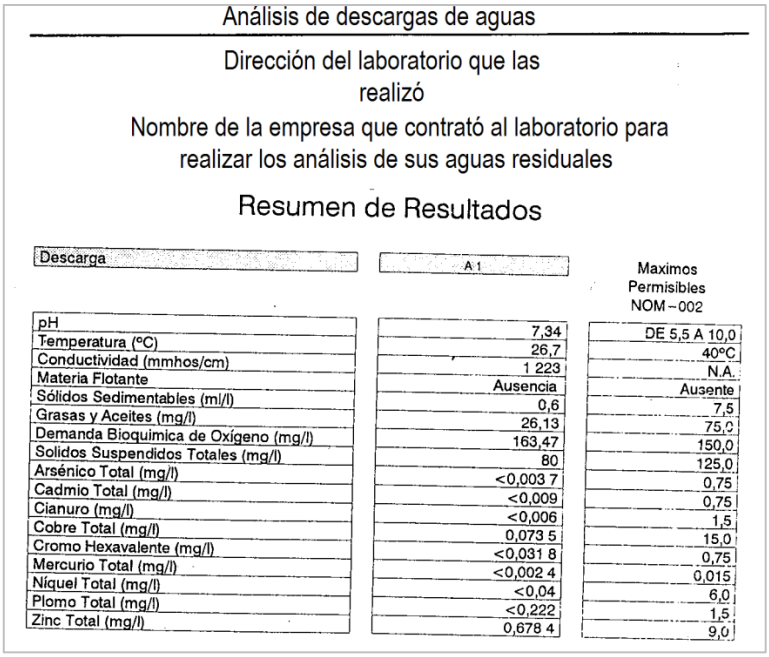
Esta metodología corresponde a un promedio aritmético común.

1. Tomar la información del laboratorio o estudio de aguas residuales de la empresa, para auxiliarse en el cálculo, se puede utilizar una hoja de cálculo simple con los campos adecuados para la tabla 3.2.3

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) solo pide el promedio (no los monitoreos), solo se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, cuidando que la información corresponda al punto reportado y que las unidades sean las mismas

Ejemplo 3.2.3-1a. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 3.2.3 se parte de la información de los estudios de transferencias (para este caso). Supóngase una empresa del sector, cuenta con el siguiente análisis de laboratorio y éste es el adecuado para tomar la información.



Análisis de descargas de aguas

Dirección del laboratorio que las realizó

Nombre de la empresa que contrató al laboratorio para realizar los análisis de sus aguas residuales

Resumen de Resultados

Descarga	A1	Maximos Permisibles NOM – 002
pH	7,34	DE 5,5 A 10,0
Temperatura (°C)	26,7	40°C
Conductividad (mmhos/cm)	1 223	N.A.
Materia Flotante	Ausencia	Ausente
Sólidos Sedimentables (ml/l)	0,6	7,5
Grasas y Aceites (mg/l)	26,13	75,0
Demanda Bioquimica de Oxígeno (mg/l)	163,47	150,0
Solidos Suspendidos Totales (mg/l)	80	125,0
Arsénico Total (mg/l)	<0,003 7	0,75
Cadmio Total (mg/l)	<0,009	0,75
Cianuro (mg/l)	<0,006	1,5
Cobre Total (mg/l)	0,073 5	15,0
Cromo Hexavalente (mg/l)	<0,031 8	0,75
Mercurio Total (mg/l)	<0,002 4	0,015
Níquel Total (mg/l)	<0,04	6,0
Plomo Total (mg/l)	<0,222	1,5
Zinc Total (mg/l)	0,678 4	9,0

Figura 32. Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales

En la presente se observa que se determinan las concentraciones de los parámetros pedidos por la NOM-002-SEMARNAT-1996.

La información presente en un estudio como éste, se ha concentrado en una hoja de cálculo que incluye las operaciones, misma que se muestra en la figura a continuación.

					Monitoreos					
Descarga	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad
A1	NOM-002	pH	5.5 a 10		7.34	7.55	6.81	7.33	7.2575	
A1	NOM-002	Conductividad	NA	mmhos/cm	1223	1211	1145		1193	mmhos/cm
A1	NOM-002	Temp	40	C	26.7	27	26.3		26.666667	C
A1	NOM-002	Materia Flot	Ausente	mg/l	0	0			0	mg/l
A1	NOM-002	Sólidos Sed	7.5	mg/l	0.6	0.2	0.3		0.3666667	mg/l
A1	NOM-002	Grasas y aceites	75	mg/l	26.13	24.8			25.465	mg/l
A1	NOM-002	DBO	150	mg/l	67.55	59.45			63.5	mg/l
A1	NOM-002	SST	125	mg/l	83	87	85		85	mg/l
A1	NOM-002	As total	0.75	mg/l	0.21	0.12	0.15	0.13	0.1525	mg/l

Figura 33. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas

Las operaciones son automáticas, para el caso del As total el promedio corresponde a (0.21+0.12+0.15+0.13)/4=0.1525mg/l.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de magnitud de los estudios reales.

Ejemplo 3.2.3-1b. Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la concentración de cada uno

Una vez que se tienen las concentraciones promedio de cada contaminante o

parámetro, se calcula la emisión de esa descarga en particular, para esto es necesario ingresar el volumen de dicha descarga en litros por año, (verificar que este sea correspondiente con el dato ingresado en la tabla 3.2.1) y multiplicarlo por la concentración en mg/L.

Una vez obtenida la emisión por cada descarga, se suman las contribuciones por parámetro o contaminante de todas las descargas para obtener la emisión total anual (al agua) de dicho contaminante.

Tomando la información del ejemplo anterior, la concentración del arsénico fue de 0.1525mg/L, si el flujo de la descarga en el año de reporte fue de 1,332m^3, la emisión de As de esa descarga fue de (0.1525mg/L)(1,332m^3/año)(1000L/m^3)=203,130mg emitidos al agua en el periodo correspondiente. Se hace lo mismo para el resto de los contaminantes.

Ahora supóngase que se tienen otras 2 descargas con volúmenes de 13,500m^3 y 30,000m^3 y con concentraciones promedio de As de 0.1223mg/L y 0.0755mg/L. El cálculo es igual para cada caso, siendo la emisión de cada una de estas descargas de 1,651,050mg/año y 2,265,000mg/año. Por lo tanto, la emisión total al agua de la empresa es la suma, que corresponde a 4,119,180mg/año. Puesto que se rebasa el umbral de emisión (de 1kg/año) para esta sustancia RETC, la emisión se debe de reportar en la tabla 5.2, en caso contrario se reporta en la tabla 3.2.3.

A través del software de la COA solo se necesita capturar el volumen por descarga y la concentración promedio por cada contaminante. Realizar el cálculo (de la emisión) por otro medio (una hoja de cálculo por ejemplo) es útil en caso de un parámetro RETC (por ejemplo metales y sus compuestos) para poder decidir si se reporta en esta tabla o en la 5.2, de igual forma como se hizo con aquellos contaminantes RETC de la tabla 2.3.

Balance de materiales

En muchas plantas, se puede dar el caso de tomar el agua para enfriar algún equipo y posteriormente, devolverla a la fuente con unos grados más de temperatura y probablemente con una concentración de contaminantes ligeramente diferente a la del agua de entrada, en parte por la adición de contaminantes durante el uso de esta agua y en otra por la disminución del volumen de ésta por alguna causa como pérdidas por evaporación.

Nota: el algoritmo general para realizar balances de materiales es el mismo que el mostrado para la tabla 2.3.

Ejemplo 3.2.3-2. Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

En una empresa del sector, se hizo un balance de materiales para determinar, a partir de los análisis de laboratorio del agua de entrada y de salida, la cantidad de

contaminantes agregados durante su uso. En la siguiente figura, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con las concentraciones, los flujos y los cálculos ya realizados.

	Entrada		Salida			
	Vol (L/año)	6,345,675	Vol (L/año)	5,711,108		
Contaminante	Conc. mg/L	mg/año	Conc. mg/L	Emi mg/año	Diferencia	Umbral mg
Temp	20.00		28.00		8	
Grasas y aceites	0.000000	0	0.000018	103	103	
As total	0.430000	2,728,640	0.623301	3,559,738	831,097	1,000,000.00
Cd total	0.560000	3,553,578	0.657322	3,754,039	200,461	1,000,000.00
CN total	1.210000	7,678,267	1.387742	7,925,546	247,279	1,000,000.00
Cu total	3.550000	22,527,146	3.959794	22,614,810	87,664	1,000,000.00
Cr hexa	0.000550	3,490	0.000767	4,381	891	1,000,000.00
Hg total	0.000400	2,538	0.000512	2,926	388	1,000,000.00
Ni total	2.790000	17,704,433	3.119963	17,818,443	114,010	1,000,000.00
Pb total	0.880000	5,584,194	0.987217	5,638,100	53,906	1,000,000.00
Zn total	2.340000	14,848,880	2.612371	14,919,533	70,654	1,000,000.00

Figura 34. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para recopilación de información y para el cálculo del balance de materiales contaminantes presentes en el agua

Las mediciones de las concentraciones a la entrada y salida provienen del laboratorio, los flujos de entrada y salida fueron determinados por cálculos de ingeniería que se hacen considerando lo siguiente: conociendo las características del equipo en donde se utilizó el agua de enfriamiento, se calcula la carga térmica transferida al agua y con la diferencia de temperaturas de ésta, se estima el volumen de agua de entrada, para el volumen del agua de salida se estima la cantidad de pérdidas por evaporación.

La estimación de la masa de cada contaminante es la multiplicación de los flujos por las concentraciones. Una vez que se tienen los resultados de la masa a la entrada y la salida, se restan (salida menos entrada) y se determina la cantidad de contaminantes “aportados” por el proceso. Si esta diferencia es mayor al umbral, la información se carga en la tabla 5.2, y no en la tabla 3.2.3, para este caso ningún contaminante se reporta en la tabla 5.2.

Nota 2: Las diferencias que se obtienen pueden deberse a pequeños aportes del proceso pero también al margen de error de los métodos de medición.

Nota 3: En un caso real, el balance tiene que ser tan complejo como se necesite, considerando las unidades, etapas, salidas y entradas propias de una instalación. Este ejemplo supone un uso simple del agua (tal vez una etapa de lavado o agua de enfriamiento de un solo paso).

Nota 4: Supóngase, solo para este ejemplo, que no existen estos mismos contaminantes en emisiones al aire, ni en residuos peligrosos, ni hubo operación anormal (paros, arranques, accidentes) que los generara (si no fuera el caso, entonces se tendrían que sumar al análisis estos datos para determinar en donde se reportarían, como lo indica la metodología 5.2 y 2.3 de este documento).

Cálculos de ingeniería

Éstos son todos aquellos que se hacen, con fundamento en el conocimiento del proceso mismo (empírico y teórico) para hacer una estimación específica, pueden incluir consideraciones y suposiciones muy particulares para el caso (deben estar fundamentadas).

REGISTRO DE LA GENERACIÓN, MANEJO Y TRANSFERENCIA DE RESIDUOS PELIGROSOS

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se reportan los Residuos Peligrosos (RPs) generados, su almacenamiento y manejo. Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Conocer cuáles son los residuos peligrosos que genera el establecimiento.
- Conocer la lista de residuos peligrosos registrados ante la SEMARNAT.
- Determinar si durante el año de reporte, se generaron nuevos residuos peligrosos.
- Calcular la cantidad de residuos generados y almacenados durante el año de reporte (bitácora del almacén temporal de residuos peligrosos).
- Calcular la transferencia de residuos peligrosos durante el año de reporte (manifiestos de entrega, transporte y recepción de residuos peligrosos).
- Conocer el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento.
- Para el caso de las empresas que utilizan los servicios de centros de acopio, conocer el nombre del segundo transportista (quien lleva los residuos del centro de acopio al destino final) y el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento.

Para la correcta elaboración de esta sección, es importante recordar que existen varias tablas presentes en el instructivo para la elaboración de la COA (en el programa de reporte se activan al seleccionar la identificación o clave del residuo en la sección IV de la COA), con información de diferentes Normas Oficiales Mexicanas que clasifican las diferentes categorías de residuos peligrosos, como se puede ver en el siguiente recuadro:

Recuadro 14. Catálogo de claves del Instructivo para la elaboración de la COA

Tabla	Contenido de la tabla o listado	
4.5	Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Residuos Peligrosos y Suelos Contaminados.	
4.9a	Clasificación de Residuos Peligrosos NOM-052-SEMARNAT-2005	
	Listado 1	Clasificación de residuos peligrosos por fuente específica
	Listado 2	Clasificación de residuos peligrosos por fuente no específica
	Listado 3	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos agudos)
	Listado 4	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos crónicos)
	Listado 5	Clasificación por tipo de residuos, sujetos a condiciones particulares de manejo
4.9b	Residuos peligrosos y productos usados, caducos, retirados del comercio o de desecho, sujetos a planes de manejo	

Tabla	Contenido de la tabla o listado
4.9c	Clave del tipo genérico para la identificación del residuo peligroso
4.10	Procesos típicos de reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final de residuos
4.11	Clave y clasificación de suelos a tratar
4.12	Clave y clasificación de los procesos de tratamiento de suelos contaminados

Además, la principal fuente de información son los documentos tramitados en materia de residuos peligrosos y/o sitios contaminados que se muestran en el siguiente recuadro:

Recuadro F. Información requerida para reportar la Sección IV de la COA

<table>
<tr><th>Errores más comunes
(⚠ aclaraciones pertinentes)</th><th>Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo</th></tr>
<tr><td colspan="2">Tabla 4.1 Registro de generación y transferencia de Residuos Peligrosos</td></tr>
<tr><td colspan="2">Información que se solicita: nombre y número de registro como generador, identificación del residuo, generación anual del residuo, área de generación, modalidad de manejo, plan de manejo, número de autorización o actividades de las condiciones particulares de manejo, transferencia de residuos peligrosos generados</td></tr>
<tr><td colspan="2">Documentos de soporte y referencias: registro como generador de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-017-A/B), NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos, bitácoras de residuos peligrosos y sitios contaminados (SEMARNAT-07-027-A/C/D) y manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032)</td></tr>
<tr><td>• Reportan las cantidades de generación y transferencia de residuos en unidades diferentes a las de masa
• Incoherencia en la trazabilidad de los residuos generados: si se transfirieron, están almacenados o se manejaron dentro del establecimiento
• Las empresas transportistas o de destino final no cuentan con autorización de la SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes</td><td>Figura 30 Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos.
Estimación de la masa del residuo mediante el pesado directo, por promedios, por volumen
Ejemplo 4.1-1 Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa del sector generadora de residuos</td></tr>
<tr><td colspan="2">Tabla 4.2 almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento</td></tr>
<tr><td colspan="2">Información que se solicita: número de almacén, tipo de almacenamiento, características del almacén, residuos peligrosos almacenados, tiempo máximo de almacenamiento</td></tr>
<tr><td colspan="2">Documentos de soporte y referencias: bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), características físicas de la instalación para el almacenamiento de residuos peligrosos. Cuando aplique: Oficio de prórroga para el almacenamiento de residuos peligrosos</td></tr>
<tr><td>El periodo de almacenamiento es mayor a 3 meses y no existe documento oficial de prórroga de almacenamiento</td><td>Ejemplo 4.2-1 Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días</td></tr>
<tr><td colspan="2">Tabla 4.3 manejo de residuos peligrosos</td></tr>
<tr><td colspan="2">Información que se solicita: actividad que realiza el establecimiento, número de identificación de la empresa generadora de residuos peligrosos, identificación del residuos, nombre y número de la autorización del transportista, modalidad de manejo, total manejado, nombre y No. de autorización de la empresa de destino final</td></tr>
<tr><td colspan="2">Documentos de soporte y referencias: Manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo</td></tr>
</table>

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
de residuos vigentes	
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	**Figura 35** Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros **Consideraciones especiales** para el llenado de la tabla 4.3
Tabla 4.4 Informe de atención a recomendaciones realizada a Planes de Manejo de Residuos Peligrosos	
Información que se solicita: recomendaciones, metas, indicadores, avance de metas, atención a las recomendaciones, justificación de acciones diferentes a las recomendaciones	
Documentos de soporte y referencias: plan de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-024-A/B/C/D), recomendaciones del plan de manejo, programa o acciones de cumplimiento de las recomendaciones	
• Hay omisión del seguimiento a las recomendaciones del plan de manejo • No se realizan las aclaraciones cuando no se da cumplimiento a las recomendaciones respectivas	
Tabla 4.5 Tratamiento de suelos contaminados	
Información que se solicita: número de identificación de la empresa prestadora de servicio, ubicación del sitio contaminado y modalidad del tratamiento, clave del suelo a tratar, tipo de tratamiento, total de tratamiento, nombre y número de autorización del transportista, nombre y número de autorización del destino final	
Documentos de soporte y referencias: manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de suelos contaminados y materiales semejantes a suelos contaminados vigentes	
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

Tabla 4.1. Registro de generación de residuos peligrosos

En esta tabla se captura la información referente a los residuos peligrosos generados en la empresa, ésta deberá de contratar a terceros autorizados por la SEMARNAT para manejarlos o transferirlos a otra empresa que los utilice como insumos dentro de un plan de manejo.

Las empresas generadoras que manejen sus RPs dentro de su establecimiento reportan la generación en la 4.1 y el manejo en la 4.3 solo cuando el manejo incluya reciclaje y/o tratamiento, éstas no tienen número de autorización sino el número de

oficio, mismo que se captura en la parte superior de la tabla 4.3, (no en la columna que se observa a la derecha).

Cuando la empresa que maneja los residuos es parte de la misma empresa o consorcio pero está dada de alta con otra razón social, entonces, cada una reporta una COA, la empresa generadora reporta la tabla 4.1 y la tratadora la 4.1 y la 4.3.

Para el caso de las empresas tratadoras, en esta tabla deben de reportar los residuos que generen las actividades que éstas realicen, como pueden ser aquellos derivados del mantenimiento de sus instalaciones, los generados por sus procesos de tratamiento etc.

Para la estimación de las cantidades a reportar existen varias metodologías, generalmente las utilizadas son muy simples (pesado directo del RP, promedios de contenedores), aunque en estricto sentido se puede usar cualquiera (factores de emisión, balances de materiales, datos históricos, modelos matemáticos etc.), a continuación se presentan metodologías para los casos más comunes.

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.1 de la COA (de ser necesario) como la mostrada en la siguiente figura:

	Transferencia de los residuos		ID del residuo										Generación				
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo
CEMESA	29-Ene-09	23-May-09	RPM/01				X				X			5,267	kg	CM		NA
CEMESA	05-Feb-09	01-Ago-09	RPM/01				X				X			5,453	kg	CM		NA
CEMESA	20-Mar-09	22-Jul-09	RPM/01				X				X			3,876	kg	CM		NA
CEMESA	15-Abr-09	05-Sep-09	RPM/01				X				X			3,799	kg	CM		NA
CEMESA	22-Jun-09	03-Nov-09	RPM/01				X				X			2,349	kg	CM		NA
CEMESA	30-Ago-09	10-Ene-10	RPM/01				X				X			2,822	kg	CM		NA

Figura 35. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos. Nota: La empresa “CEMESA” servirá en los ejemplos de esta sección

Si se tienen varios lotes del mismo residuo, se puede hacer que la hoja de cálculo que los sume y/o haga las conversiones de unidades necesarias para que se tengan las cantidades totales listas para ingresarse al formato de la COA.

Estimación de la masa del residuo mediante el pesado directo

Se dan casos, en los que la empresa que maneja los residuos peligrosos, necesita del peso de éstos (muchas veces incluido el peso del contenedor) por lo que la empresa generadora o ambas realizan el pesado de todos los contenedores (tambos

de 200 litros de capacidad por ejemplo), para este caso, solo es necesario consultar los certificados y documentos donde se registre esta información.

Estimación por promedios

Si se tienen varias unidades o contenedores de residuos peligrosos y no se pueden pesar todas las unidades, se toma una muestra representativa del total y se pesa cada uno de los contenedores, la suma total se divide entre el número de contenedores y el resultado se multiplica por el total de contenedores.

Estimación por volumen (para líquidos)

Si se conoce la densidad del residuo (por ejemplo, aceite hidráulico) y el volumen del contenedor, se calcula la masa multiplicando estas dos cantidades, adicionalmente se puede conocer el peso del contenedor vacío el que debe de sumarse, una vez conocido el peso estimado de cada contenedor, se multiplica por el número de contenedores para obtener la masa total del residuo.

⚠ Para registrar la modalidad de manejo, se deben de tener en cuenta los siguientes términos con la finalidad de evitar confusiones:

Disposición final es la acción de depositar o confinar permanentemente los residuos en sitios e instalaciones, cuyas características permitan prevenir su liberación al ambiente y las consecuentes afectaciones a la salud de la población y a los ecosistemas y sus elementos. La disposición final de residuos peligrosos puede realizarse en confinamiento controlado y/o confinamiento en formaciones geológicamente estables.

Por otra parte el reciclaje es la transformación de los residuos, a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico, evitando así su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas sin perjuicio para la salud, los ecosistemas o sus elementos; mientras que co-procesamiento es la integración ambientalmente segura de los residuos generados por una industria o fuente conocida, como insumo a otro proceso productivo.

Tabla 4.1. Registro de transferencia de residuos peligrosos

En esta segunda parte de la tabla 4.1 se debe de identificar claramente qué cantidad y tipo de residuos se generaron en qué año y la cantidad de éstos que salieron en el año de reporte, para hacerlo se tiene que hacer un balance de materiales apoyándose en las fechas de entrada y salida de residuos peligrosos. No olvidar que aquí se anotan los residuos transferidos que se generaron dentro de la instalación.

A continuación se presenta un ejemplo del balance mencionado, Puesto que éste es igual tanto para empresas generadoras, generadoras que tratan sus propios residuos y tratadoras (o prestadoras de servicios de manejo) que tratan o transfieren residuos

que ellas mismas generan, el ejemplo presente es útil y sirve de contexto al resto de los de esta sección.

Ejemplo 4.1-1. Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa del sector generadora de residuos

En la siguiente figura se resume la información colectada del almacén de residuos peligrosos de RPs generados en la instalación de la empresa generadora (en este caso, la compañía denominada “CEMESA” que es hipotética), así como el balance por año de entradas y salidas (parte de abajo) de la misma.

	Transferencia de los residuos		ID del residuo										Generación				
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo
CEMESA	29-Ene-09	23-May-09	RPM/01				X				X			5,267	kg	CM		NA
CEMESA	05-Feb-09	01-Ago-09	RPM/01				X				X			5,453	kg	CM		NA
CEMESA	20-Mar-09	22-Jul-09	RPM/01				X				X			3,876	kg	CM		NA
CEMESA	15-Abr-09	05-Sep-09	RPM/01				X				X			3,799	kg	CM		NA
CEMESA	22-Jun-09	03-Nov-09	RPM/01				X				X			2,349	kg	CM		NA
CEMESA	30-Ago-09	10-Ene-10	RPM/01				X				X			2,822	kg	CM		NA
CEMESA	08-Sep-09	13-Feb-10	RPM/01				X				X			4,098	kg	CM		NA
CEMESA	27-Oct-09	02-Abr-10	RPM/01				X				X			5,891	kg	CM		NA
CEMESA	11-Dic-09	29-May-10	RPM/01				X				X			4,889	kg	CM		NA
CEMESA	05-Ene-10	03-Jul-10	RPM/01				X				X			5,236	kg	CM		NA
CEMESA	12-Feb-10	03-Dic-10	RPM/01				X				X			5,679	kg	CM		NA
CEMESA	12-Feb-10	31-Dic-10	RPM/01				X				X			5,367	kg	CM		NA
CEMESA	05-May-10	31-Dic-10	RPM/01				X				X			5,278	kg	CM		NA
CEMESA	07-Ago-10		RPM/01				X				X			8,975	kg	CM		NA

TOTALES	Transferencia de los residuos		ID del residuo										Generación				
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo
CEMESA	2009	2009	RPM/01				X				X			20,744	kg	CM		NA
CEMESA	2009	2010	RPM/01				X				X			17,700	kg	CM		NA
CEMESA	2010	2010	RPM/01				X				X			21,560	kg	CM		NA

Figura 36. Imagen de la hoja de cálculo con información y cálculos sobre la generación y transferencia de residuos de la empresa CEMESA usada como ejemplo

En la parte de arriba se observan las entradas y salidas de un tipo de residuo peligroso, que para este caso son aceites lubricados gastados, producidos en diversos equipos de la compañía, con la fecha correspondiente.

Para calcular el balance por año, se suman todos aquellos residuos que sean compatibles con el criterio de fechas (la hoja lo hace automáticamente en este caso), por ejemplo, para los residuos generados en el 2009 y transferidos ese mismo año solo se toman en cuenta los 5 primeros valores (obsérvese las fechas), es decir 5,2676+5,453+3,876+3,799+2,349 = 20,744kg, se hace lo mismo con los dos casos siguientes.

Si el año de reporte es el 2010, entonces de esta base de datos se toman para la COA los residuos transferidos en 2010 que se generaron en 2009 (17,700kg) y los residuos generados en 2010 que se transfirieron en 2010 (21,560kg).

El último lote de residuos no tiene fecha de salida porque todavía no salen del almacén, mismo que al ser transferido (en el 2011) se verá reflejado al reportar ese año en el 2012.

Nota: Al tener más de 6 meses en el almacén de RP, se debe contar con un permiso de la SEMARNAT para fines de este ejemplo.

Nótese como es que dos entradas de RPs tienen la misma fecha de entrada pero diferente fecha de salida, esto es porque un lote entró en la fecha 12-feb-10 pero solo una parte de éste salió el 3-dic-10 mientras que otra se quedó en el almacén.

La información de los transportistas, centros de acopio y empresa tratadora también se han incluido para este ejemplo, en la figura siguiente se muestran las celdas de la hoja de cálculo usada que contienen esta información.

	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
CEMESA	29-Ene-09	23-May-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	05-Feb-09	01-Ago-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	20-Mar-09	22-Jul-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	15-Abr-09	05-Sep-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	22-Jun-09	03-Nov-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	30-Ago-09	10-Ene-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	08-Sep-09	13-Feb-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	27-Oct-09	02-Abr-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	11-Dic-09	29-May-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	05-Ene-10	03-Jul-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	12-Feb-10	03-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	12-Feb-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	05-May-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
	07-Ago-10					
TOTALES	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
CEMESA	2009	2009	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	2009	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
CEMESA	2010	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México

Figura 37. Imagen de la hoja de cálculo con la información de los transportistas, centro de acopio y empresa tratadora contratada por la empresa generadora de residuos CEMESA usada para estos ejemplos

Como se ve en el ejemplo, la empresa tratadora, contratada por “CEMESA” para hacer el tratamiento de sus residuos es “TREPESA de México” la cual tiene que hacer consideraciones adicionales para reportar la generación de RPs y sus transferencias, estos aspectos se pueden ver en la guía RPs.

Tabla 4.2. Almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento

En esta parte se captura la información de las características del almacén (o almacenes) de residuos peligrosos de la empresa, apoyándose en los documentos adecuados o consultando al departamento o personal adecuado.

En la parte correspondiente al inventario de residuos se debe de reportar la cantidad máxima de cada residuo, generado en la instalación, que hubo en el año de reporte, sin incluir a aquellos que se recibieron de otros generadores (de ser el caso), así como el tiempo máximo que algún lote de cada residuo estuvo en el almacén.

El almacén físico puede ser el mismo para los RPs generados por la empresa que para aquellos generados por otras, dependiendo de criterios técnicos y logísticos, aunque el trámite para un almacén que guarde RPs de terceros es diferente al necesario solo para guardar RPs generados en la propia instalación. Esto con fundamento en el Artículo 80 de la Ley General de Prevención y Gestión Integral de Residuos y el Artículo 82 de su reglamento.

Ejemplo 4.2-1 Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días

Lo primero es capturar la información que se pide para detallar las características de cada almacén temporal de RPs que se tenga en la instalación, para ello se puede utilizar una hoja de cálculo, en la siguiente figura se ve parte de una, utilizada como base de datos y para hacer cálculos necesarios de este ejemplo.

		ID del residuo		TIPO		Caract del almacén		
Nombre y #Reg generador	días	Clave del residuo	# Alm	BT	I	Loc	VEN	ILM
CEMESA	115	RPM/01	1		X	LA	VN	IN
CEMESA	178	RPM/01	1		X	LA	VN	IN
CEMESA	125	RPM/01	1		X	LA	VN	IN
CEMESA	144	RPM/01	1		X	LA	VN	IN
CEMESA	135	RPM/01	1		X	LA	VN	IN
CEMESA	134	RPM/01	1		X	LA	VN	IN
CEMESA	159	RPM/01	1		X	LA	VN	IN

Figura 38. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa generadora de residuos CEMESA usada para estos ejemplos. Parte de identificación del residuo y las características del almacén

Posteriormente hay que ingresar la información sobre los lotes que cada almacén guarda, el programa de reporte de la COA lo despliega en otra pantalla al hacer click en el rectángulo de RPs almacenados (columna siguiente a la derecha de ILM) en la siguiente figura se muestra otro fragmento de la hoja de cálculo usada como base de datos, bitácora y para hacer los cálculos necesarios.

Indentificación del generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida o	Días en el almacén	Oficio de prórroga	ID del residuo	Masa total del RP	U	Forma de almacenamiento
CEMESA	23-Jun-09	07-Jul-09	15		RPM/01	400	kg	CM
CEMESA	05-May-09	06-May-09	2		RPM/01	20	kg	CM

Figura 39. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa generadora de residuos CEMESA usada para estos ejemplos Parte de la estimación de estancia en días en el almacén de RPs, masa del residuo y detalles de la forma de almacenamiento

En la figura anterior, la identificación del generador que se ve es solo para resaltar, que solo se reporta en esta tabla (la 4.2 de la COA) aquellos residuos producidos por el establecimiento, las fechas de entrada y salida son para hacer el cálculo de los días en el almacén temporal, el oficio de prórroga es en caso de que el residuo tenga más de 6 meses almacenado (debe de incluir una fecha de prórroga), la identificación del residuo va de acuerdo a sus características y finalmente el volumen o masa que forma dicho residuo.

La información requerida en la tabla 4.2, constituye un complemento a la ingresada en la 4.1, por lo que se pueden obtener de una misma base de datos, de existir varios lotes iguales del mismo residuo, se pueden sumar previamente, tal y como se hizo en el ejemplo 4.1-1 para reportar aquí los residuos agrupados por tipo, para tal caso, el tiempo en el almacén será el del lote que duró más días en éste.

Para el reporte de la COA se pide que todo lo referente al manejo de RPs de terceros (empresas tratadoras, prestadoras de ese servicio) se incluya en la tabla 4.3, si una empresa trata sus propios RPs (generadora o tratadora) la generación va en la tabla 4.1 y en la 4.2 lo referente al almacén y el manejo del residuo en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Manejo de residuos peligrosos

Esta tabla la reportan empresas que manejan residuos peligrosos, ya sean tratadoras de RPs de terceros (la gran mayoría) o generadoras que manejan sus propios residuos o tratadoras que generan residuos a partir de sus procesos que son manejados (tratados, reciclados, etc.) por ella misma.

La forma de llenarla es muy similar a la de la tabla 4.1 pero identificando a la empresa que los generó, en la mayoría de los casos de los RPs reportados aquí, la empresa tratadora los recibe al prestar (a terceros) los servicios de recolección, transporte, acopio y/o manejo (coproceso, tratamiento, reciclado, reutilización, incineración, disposición final).

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.3 de la COA (de ser necesario) como la siguiente:

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. Del transportista 3	Nombre de la instalación receptora	Modalidad de manejo	Clave del metodo de	ID del residuo	Masa total del RP	U	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt8	Disp final		RP7/55	10	ton				X	X					
TREPESA de México pt1	QUIMITEC SA de SL	Transportes AB	no aplica	no aplica	Red química	TQ5	LR1	9.71E+06	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Pinturas INT	No aplica	no aplica	no aplica	Recuperación	TF7	S1, S2	22,567	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle	No aplica	no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle		no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		no aplica	no aplica	Incineración	TTT1	RP4/20	394	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt6	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,267	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,876	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,453	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,799	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	2,349	kg								X		

Figura 40. Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros

En hoja de cálculo utilizada (figura anterior), que es parte de una base de datos (al menos para este ejemplo), está toda la información necesaria para cargar la tabla 4.3 correspondiente en el programa de reporte de la COA y algunos campos extra que también son de utilidad.

El transportista 2 es aquel que lleva los RPs a la empresa tratadora, el transportista 3 es aquel que, de existir, los lleva de la empresa tratadora a otra similar (por ejemplo por falla de la primera), la instalación receptora es aquella que recibe los RPs de la primera (la instalación receptora que a su vez los transfiere).

Otro detalle de la presente hoja de cálculo es que como también tiene información útil para reportar las tablas 4.1, 4.2, 5.4.2 y 5.5 por eso, algunas filas corresponden al mismo residuo, pero a diferente sustancia RETC contenida en él.

Consideraciones especiales para el llenado de la tabla 4.3

Puesto que ésta tiene algunos detalles que son importantes para una adecuada comunicación entre el tratador y la autoridad, en este caso la SEMARNAT, se detallan aquí algunos aspectos importantes de la captura de la información, para lo cual se utilizará la siguiente figura con una imagen de la tabla 4.3 del programa de reporte de la COA.

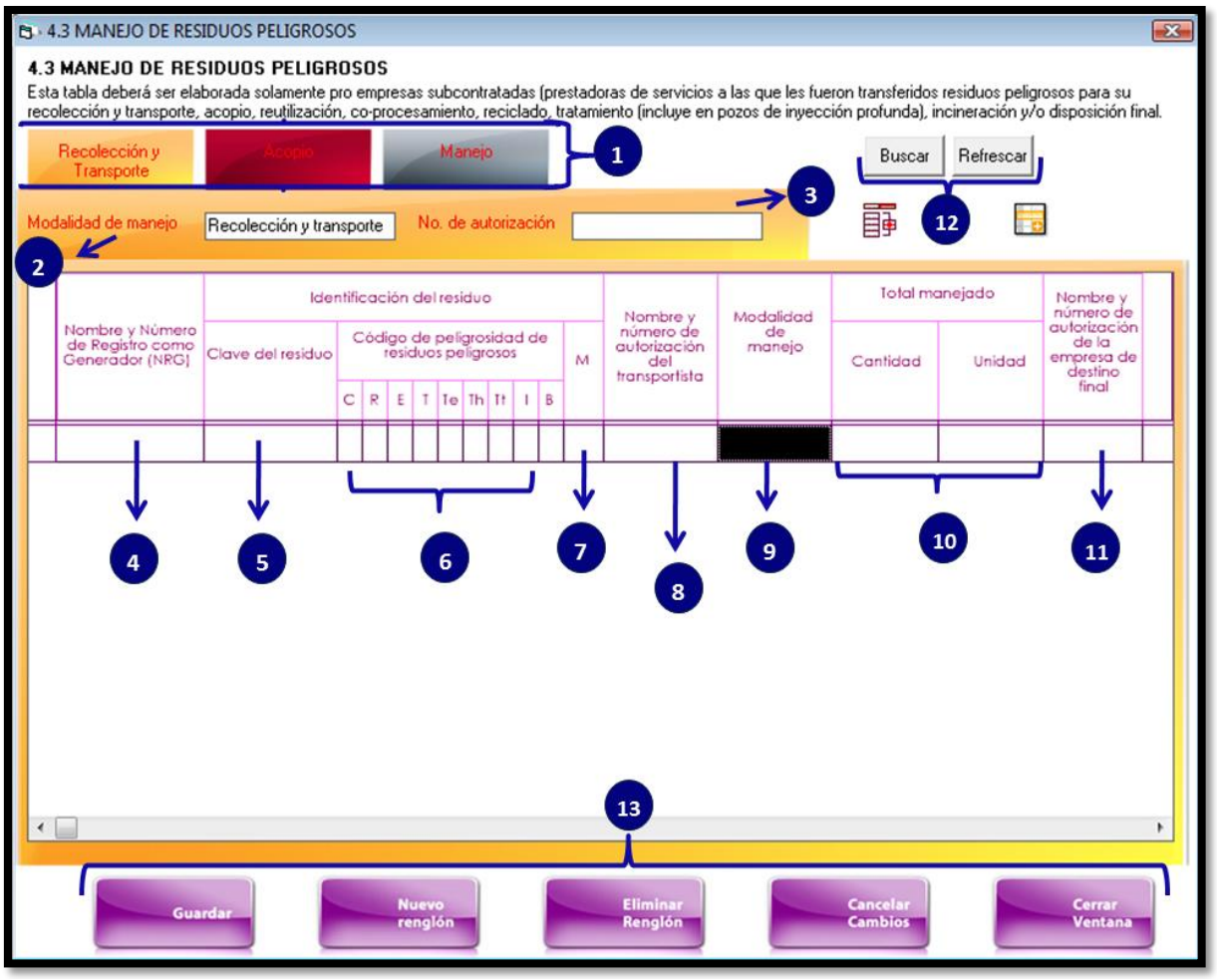


Figura 41. Imagen de la tabla 4.3 de la COA auxiliar en la explicación de la forma correcta de llenarla según el caso de cada empresa (tratadores de RPs de terceros, empresas que tratan sus propios RPs y tratadoras que transfieran RPs a otra)

1. Para el caso de los RPs de terceros que son manejados por la empresa prestadora de estos servicios, el “no de autorización”, campo 3 en la figura, es el único que se debe llenar, no el 11, puesto que se repite la información en uno y otro en este caso, el nombre de la empresa que trata los RPs está incluido en los datos de registro.

2. Para el caso de los RPs tratados por la misma empresa que los genera, se reporta poniendo los datos de la empresa tratadora como generadora también, de igual forma, solo se llena el campo 3 y no el 11 por la misma razón.

3. Para el caso de las empresas tratadoras que por alguna razón transfieran RPs a otra, deben de llenar el campo 4 con los datos del generador original, el campo 8 con la información del transportista que les llevo a ellas los RPs, el campo 3 con su número de autorización y el 11 con el correspondiente a la empresa que recibe los RPs y en “observaciones” anotar la aclaración correspondiente y agregar la información del transportista que llevó los RPs

desde la primera planta tratadora hasta la segunda (que sería el transportista 3 en el ejemplo de bitácora dada previamente).

4. Para las empresas que se dedican únicamente al transporte y recolección de RPs, sólo reportan en esta tabla, la 4.3, ninguna de las demás (a no ser que hagan otras actividades que lo ameriten), no llenan el campo 8, solo el 3.

5. Para las empresas que se dedican exclusivamente al acopio, deben llenar todo menos la modalidad (campo 9) de la presente tabla, la información del transportista que lleva los RPs del centro de acopio al tratador (prestador de servicios) se captura en la COA del tratador.

6. Para los casos de empresas que transporten, acopien y traten se llenan las 3 secciones de la tabla 4.3 con la información correspondiente, puede haber casos en donde una misma empresa haga todo y en éstos, habrá información repetida en las tres secciones, habrá otros en donde la empresa recolecte, acopie y trate RPs diferentes en cuyo caso la información capturada en cada sección será diferente.

Nota: El campo 4 también puede ser llenado con el NRA de la empresa generadora de residuos

Para más detalle sobre la captura se puede ver el documento complementario a esta guía que detalla el uso del programa de captura de la COA. También se puede consultar la guía del sector de tratamiento de residuos peligrosos, hecha especialmente para este tipo de empresas.

Tabla 4.4. Informe de atención a recomendaciones realizadas a planes de manejo de residuos peligrosos

Esta tabla requiere de información de las acciones que se han llevado a cabo para dar cumplimiento a las recomendaciones establecidas por la autoridad durante el registro de los planes de manejo de RPs, además se requiere tener a la mano programas de seguimiento o actividades realizadas, que se podrá obtener de los documentos existentes o preguntando al personal competente en esta área, para capturar la información solicitada.

Tabla 4.5. Tratamiento de suelos contaminados

El reporte de esta tabla, es igual que en la tabla 4.3, para este caso específico se captura en el caso de tratar suelos contaminados.

EMISIÓN Y TRANSFERENCIA DE CONTAMINANTES

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se registra la información de emisiones y transferencia de contaminantes (104 sustancias sujetas a reporte al RETC), así como las actividades de prevención y control de las mismas, puras o incluidas en materiales. La información se expresará de manera desagregada por sustancia en caso de encontrarse en los insumos, como componente de una fórmula, en la composición química de los residuos peligrosos, en la descarga en agua residual, o como componente de los gases emitidos a la atmósfera.

Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que existen en el establecimiento como: insumos (directos e indirectos) y/o productos.
- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que se emiten a la atmósfera, se descargan en las aguas residuales o forman parte de los residuos peligrosos de la empresa.
- Medir o estimar la cantidad de sustancias RETC que se consumen o producen (almacenan, emiten o descargan) anualmente.
- Comparar la cantidad anual producida de sustancias RETC contra los umbrales de uso/producción o emisión.

Los documentos que se deben consultar para obtener la información son los mostrados en el siguiente recuadro:

Recuadro G. Información requerida para reportar la Sección V de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 5.1 Producción y/o comercialización de Sustancias RETC en el establecimiento	
Información que se solicita: actividad sustantiva, uso de las sustancias, nombre del material que contiene las sustancias, manejo de las sustancias, sustancias contenidas y su número CAS, porcentaje en peso de la sustancia y cantidad anual (todo de las sustancias RETC)	
Documentos de soporte y referencias: Listado de sustancias sujetas a reporte de competencia federal para el RETC, lista de insumos y productos (reportada previamente en las Tablas 1.2 y 1.3 de la Sección I de la COA), hojas de datos de seguridad de materiales (MSDS por sus siglas en inglés) de insumos directos, indirectos y productos; certificados de calidad; especificaciones del producto	
• Omisión en la tabla 5.1 de sustancias RETC y reportadas en la tabla 1.2 • La cantidad de material reportado como insumo en la tabla 1.2 es la misma que se reporta como uso de Sustancia RETC, siendo que el % de la Sustancia RETC	**Algoritmo 5.1** Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo **Ejemplo 5.1-1** Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el insumo

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
contenida es menor al 100% • Se reportan los gases de combustión como “sustancias producidas”, los cuales se deben de reportar en la tabla 5.2 • Confusión en los nombres de las Sustancias RETC contenidas en materiales o materias primas (ejemplo: ácido clorhídrico que contiene arsénico) • Confusión en los nombres de Sustancias RETC sujetas a reporte: ejemplo dioxinas por dioxano, ácido sulfúrico por ácido sulfhídrico Las cantidades de uso o producción de las sustancias RETC, son mayores a las cantidad de uso de materias primas y de producción (reportadas previamente en las Tablas 1.2 y 1.3)	
Tabla 5.2 Emisiones y transferencia de Sustancias RETC	
Información que se solicita: identificación de la sustancias que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, área de generación, emisión o transferencia anual, información sobre la empresa prestadora de servicio, método de estimación, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: documentos con información de características de los equipos, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan sustancias RETC, hojas técnicas o de diseño del equipo de control, estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera como; análisis de aguas residuales y análisis CRIT de residuos peligrosos. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010a), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010), factores de emisión del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC) para el Programa de Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), las herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo sobre Gases de Efecto Invernadero (*GHG Protocol*) del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD), (GHGI, 2010), los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF”.	
• Errores en las cantidades de emisión al aire de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 2.3 “emisiones anuales” y las reportadas en emisiones y transferencias al agua de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 3.2.3 • Confusión en el reporte de emisiones al agua (cuerpo de agua nacional) y transferencias (alcantarillado) • Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia • Errores en la conversión de unidades de masa y volumen, aplicación de factores de emisión y conversión de unidades de concentración a emisión	**Metodología general 5.2** para determinar la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Ejemplo 5.2-1** Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Algoritmo 5.2-2** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP **Ejemplo 5.2-2** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
• La cantidad total de emisiones y/o transferencias de una sustancia RETC es mayor que la cantidad reportada como insumo o uso (a menos de que se trate de una emisión que se genera por reacciones químicas durante el proceso productivo) • Error cuando se reportan transferencias de sustancias RETC en productos • Cantidad total de transferencia de un residuo peligroso o de una descarga de agua igual a la cantidad de emisión o transferencia de la sustancia RETC Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia	
Tabla 5.3 Emisiones y transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados	
Información que se solicita: identificación y cantidad de la sustancia que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, método de estimación, número de evento ocurrido en el establecimiento, causa del evento, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: registros de accidentes, contingencias y fugas, bitácoras de operación y mantenimiento de equipos generadores de emisiones a la atmósfera, Información sobre las condiciones de operación, balances de materia y de energía, herramientas de simulación para determinar la cantidad de emisiones y transferencias de contaminantes (USEPA 2010a)	
• Omisión del reporte de las emisiones y transferencias de contaminantes derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados. • Omisión del reporte de las sustancias RETC que son transferidas a través de los residuos peligrosos, generados por fugas o derrames, así como el nombre de las empresas de manejo.	**Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal** (paros, arranques y/o accidentes u otros). Ver metodología 5.2 **Ejemplo 5.3-1** Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros) **Ejemplo 5.3-2** Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión
Tabla 5.4.1 Actividades de prevención de la contaminación en Sustancias RETC	
Información que se solicita: Nombre del insumo, Residuo Peligrosos o material que contiene la sustancia, Sustancias RETC contenidas, Estado físico, Actividades de prevención realizadas en la fuente, Área de aplicación de la actividad de prevención	
Documentos de soporte y referencias: Programa de actividades de prevención y manejo de la contaminación de sustancias químicas, en materiales, residuos peligrosos, descargas de agua residual, corrientes de proceso, que contienen sustancias RETC	
Omisión del reporte de las actividades realizadas	**Ejemplo 5.4.1-1** Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs
Tabla 5.4.2 Reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final	
Información que se solicita: método, nombre del Residuo Peligroso o material, sustancias RETC contenidas, cantidad, clave del método, eficiencia estimada	
Documentos de soporte y referencias: Lista de sustancias RETC que se usan, producen, y/o emiten al aire, agua o suelo y/o que se están presentes en las corrientes de proceso, y/o que se manejan dentro de la empresa para su reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y/o control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final. La plena	

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
identificación del tipo de control y/o proceso de manejo de las sustancias RETC con el porcentaje de eficiencia de los mismos. Hojas técnicas o de diseño del equipo de control, documentos con información de características de los equipos (manuales, etc).	
• Omisión de información • Omisión de los porcentajes de eficiencia de los equipos y procesos de manejo de los materiales, residuos o descargas que contienen sustancias RETC	
Tabla 5.5 Tratamiento o disposición de Sustancias RETC por prestadores de servicio	
Información que se solicita: sustancias contenidas en los residuos peligrosos y aguas residuales, número de autorización de la empresa prestadora de servicios para manejo de residuos peligrosos, identificación del generador, identificación de sustancias listadas, cantidad anual recibida.	
Documentos de soporte y referencias: registros y bitácoras de recepción de residuos peligrosos para su manejo, manifiestos de residuos peligrosos, autorizaciones vigentes otorgadas por la SEMARNAT, lista de residuos peligrosos e identificación de sustancias RETC de la SEMARNAT, estimación a través de diferentes metodologías de las cantidades de sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos o en las descargas de aguas residuales a manejar	
• Omisión de información requerida • Omisión de la cantidad de sustancia RETC recibida para su manejo • Omisión de información de identificación del generador del residuo peligroso	**Ejemplo 5.5-1** Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)
Tabla 5.6 Razones de los cambios en emisiones y/o transferencias	
Información que se solicita: sustancias o contaminantes, justificación del cambio, programa o manejo de sustancias químicas	
Documentos de soporte y referencias: Cédula de Operación Anual del año inmediato anterior al año que se va a reportar, o de otros años atrás, tabla o análisis comparativo de las cantidades de emisiones y transferencias de contaminantes por tipo de sustancia, Toda la información que justifique las diferencias de las cantidades de emisiones y transferencias cuando éstas sean diferentes al año inmediato anterior al que se va a reportar, programa de anejo de sustancias Químicas (cuando sea necesario)	
• Omisión de información • No existe justificación de las diferencias en las cantidades de emisión y transferencia con respecto a la información de la COA del año anterior. • Omisión de sustancias RETC, que se habían venido reportando en años anteriores	



Se reportará como una emisión al suelo, un derrame de una sustancia RETC. Si el establecimiento extrae el suelo contaminado para enviarlo a una empresa prestadora de servicios; entonces, deja de ser una emisión y se convierte en una transferencia, ya que es la acción última que lleva a cabo el establecimiento.

Todos los cálculos, formatos, bitácoras y demás elementos realizados por el establecimiento para reportar la COA pueden integrarse a la memoria de cálculo, misma que puede ser solicitada por la SEMARNAT para aclaraciones (Con base en el Artículo 21 del Reglamento de la LGEEPA en materia de RETC).

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

Tabla 5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento

En esta tabla se debe de capturar la información concerniente a las sustancias RETC que entran o se producen en el establecimiento, para el caso de los insumos utilizados, se puede estimar a partir de la información del fabricante sobre la composición de su producto. Para el caso de productos generados por el establecimiento, se puede calcular la cantidad de éstas a partir de análisis de laboratorio o por el conocimiento del proceso que las genera entre otros.

Algoritmo 5.1. Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo

1. Partiendo de la información de la tabla 1.2 se identifican cuales insumos son o contienen sustancias RETC.

2. Una vez detectados dichos insumos, se busca la información de cada uno de ellos en documentos adecuados (nombre químico, %W de la sustancia RETC y su #CAS, la modalidad (si es materia prima, materia prima pura, etc.) y en qué actividad sustantiva se usa (proceso, uso directo, indirecto, otros usos etc.)

3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).

4. Se multiplica la masa del insumo por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.

5. Se compara con el umbral de fabricación o proceso o uso y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor entonces se reporta en tabla 5.2.

6. Si la sustancia RETC contenida en un insumo también forma parte de una emisión o transferencia (al aire, agua o en RP) y es igual o rebasa el umbral de emisión (en total o por separado), entonces la sustancia RETC contenida en el insumo se reporta en la tabla 5.1 sin importar si rebasa el umbral o no.

7. Si no se rebasa el umbral de uso y no se rebasa el umbral de emisión (en ningún caso), la empresa tiene la opción de reportar el consumo o producción de una sustancia RETC (contenida en productos y/o insumos) en el apartado de “observaciones”.

Nota: Para el caso de productos que contengan sustancias RETC, se hace básicamente lo mismo pero con las fuentes de información correspondientes, que son el laboratorio o personal de ingeniería entre otros, ya que es la misma empresa la que de alguna tiene el conocimiento del producto o subproducto que elabora o produce.

Ejemplo 5.1-1. Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el insumo

Supóngase que una empresa del sector, utiliza para sus labores de mantenimiento a vehículos y equipos (grúas, equipo de transporte de materiales, etc.) una mezcla de solventes comercial cuya composición y consumo se muestran en la siguiente figura, que es una imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora y para hacer los cálculos necesarios.

Nombre comercial del insumo o MP	Nombre Químico	Clave o #CAS	Modalidad de uso	Utilizado en:	Estado Físico	F. Alamcenamiento	Cantidad (insumo)	Unidad	Sustancia RETC	Clave o #CAS	%W S. RETC	Cantidad (S. RETC)	Unidad
SV-103	N.A.	N.A.	Solvente	SAX	LN	CM	30.00	ton	Benceno	71-43-2	3.50E+00	1,050.00	kg
SV-103	N.A.	N.A.	Solvente	SAX	LN	CM	30.00	ton	CCl4	56-23-5	1.08E+01	3,240.00	kg
SV-103	N.A.	N.A.	Solvente	SAX	LN	CM	30.00	ton	CH2Cl2	75-09-2	1.75E+01	5,250.00	kg
SV-103	N.A.	N.A.	Solvente	SAX	LN	CM	30.00	ton	CHCl3	67-63-3	1.30E+00	390.00	kg

Figura 42. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora de insumos y para el cálculo del contenido de sustancias RETC contenidas en ellos

Puesto que la hoja de cálculo también se utiliza para llenar la tabla 1.2, existen varias columnas se ocultaron para mejorar la vista de la información, sin embargo algunas permanecen visibles ya que sirven de memoria de cálculo, por ejemplo, los 1050kg de benceno presentes en el solvente comercial se obtienen al multiplicar la cantidad de éste utilizada en el año de reporte (30ton que van en la tabla 1.2) por la concentración (3.5% en peso), la operación completa es:

$$\left(30\frac{\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(\frac{3.5}{100}\right)\left(\frac{1\text{X}10^{3}\text{kg}}{\text{ton}}\right)=1050\frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

Se hace lo mismo con las otras sustancias RETC presentes en el solvente comercial.

Como se puede ver, la única sustancia RETC que rebasa el umbral de uso es el cloruro de metileno (CH2Cl2) por lo que debe de reportarse en la tabla 5.2. Para los

demás es opción para la empresa reportarlas, en la empresa del presente ejemplo, se decidió reportarlos para colaborar con la construcción del inventario nacional de estas sustancias.

Nota: Si se diera el caso de que las emisiones de alguna de estas sustancias rebasen el umbral de emisión (y por tanto, estarían reportadas en la tabla 5.2) y no el de uso, se tendrían que reportar, a pesar de no rebasar el de uso en la tabla 5.1.

Tabla 5.2. Emisiones y transferencias de sustancias RETC

En esta tabla se reporta con la información de emisiones y transferencias de sustancias RETC, para determinar qué se debe de reportar aquí, se deben de tener realizados los cálculos de los apartados 1.2, 2.2, 2.3, 3.2.3 y 4.1 poniendo atención a las sustancias RETC presentes en cada una.

Metodología general 5.2. Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

1. Se identifican qué contaminantes están presentes en emisiones a la atmósfera, emisiones de descargas al agua, transferencias al alcantarillado, transferencias de residuos peligrosos y emisiones al suelo, cuáles se producen en el proceso productivo, incluyendo servicios auxiliares (operación normal), así como de aquellos emitidos y/o transferidos durante la operación anormal (paros, arranques, accidentes etc. tabla 5.3); la información y conocimiento del proceso es útil, como la del diagrama de operación y funcionamiento ingresado a la COA.

2. Para los contaminantes normados (atmosféricos) previamente se reporta la tabla 2.2 ya que la normatividad aplicable pide parámetros determinados que deben estar incluidos en la lista de emisiones del punto 1, posteriormente se estiman las emisiones atmosféricas (generadas en operación normal) correspondientes a la tabla 2.3. Para el caso de los residuos líquidos (transferencias y descargas), es importante se observe el volumen reportado en la tabla 3.2.1 (volumen de tratamiento anual dentro del establecimiento) y la 3.2.3 (volumen de descarga final), los cuales en la mayoría de los casos suelen ser iguales, a menos que cuente con sistemas de recirculación de agua o reutilice o lleve a cabo el reciclaje de la misma).

3. Se hace la estimación de los contaminantes presentes en las emisiones a la atmósfera, contaminantes presentes en el agua residual que se emiten o se transfieren, suelo (cuando haya emisiones) y residuos peligrosos, así como las correspondientes emisiones y/o transferencias causadas por operación anormal (paros, arranques, accidentes etc.) con la metodología que mejor aplique para cada caso, en general ésta puede ser o incluir:
    - Medición directa para parámetros normados (ajustar unidades),
    - factores de emisión,

- Datos históricos,
- Balances de materia,
- Modelos matemáticos,
- Cálculos de ingeniería.

Notas importantes:

A. Algunos parámetros son en sí, familias de contaminantes que se miden o estiman “juntos”, en la especiación de éstos, puede haber sustancias RETC, (p.e., en los hidrocarburos totales no quemados puede estar presente el metano), para este caso, se hace la especiación necesaria.

B. Se deben de reportar todas las emisiones, normadas o no.

C. Para el caso de los contaminantes en el agua, por lo general se hacen las estimaciones usando promedios de medición directos aunque en casos especiales se pueden utilizar las otras metodologías siempre y cuando se justifique adecuadamente.

D. Para el cálculo de la cantidad de sustancias RETC en residuos peligrosos, por lo general se utilizan % en peso respecto a la masa total del residuo, lo cual facilita la estimación, de ser el caso, también se pueden utilizar las otras metodologías, siempre y cuando se justifique adecuadamente.

4. Se identifican cuales de estos contaminantes o parámetros están en la lista de sustancias RETC.

5. Para los cuales (contaminantes RETC normados y/o no normados), se compara la emisión y/o transferencia en aire, agua, suelo y residuos peligrosos de operación normal y anormal (tabla 5.3) con el umbral de emisión, si alguna de éstas lo iguala o rebasa, entonces este algoritmo continúa en el paso 8, si no en el paso 6.

6. Se hace la suma de todas las emisiones y/o transferencias de cada sustancia RETC (aire, agua, suelo, RPs en operación normal y accidentes), si el resultado es menor al umbral de emisión continua el algoritmo continua en el punto 7 y si es igual o mayor continua el paso 8.

7. Ya que no se rebasa el umbral de emisión (o transferencia) en ningún caso, las emisiones a la atmósfera se reportan en la tabla 2.3, las emisiones y transferencias y/o emisiones líquidas en la 3.2.3 como “otros”, las de RP de operación en la 4.1 y las emisiones y/o transferencias en la tabla 5.3 (accidentes) pueden o no reportarse a consideración de la empresa (en éstos caos el establecimiento deberá conservar sus memorias de cálculo para cualquier aclaración).

En el caso de tener la especiación de parámetros que engloban a varios contaminantes (principalmente sustancias RETC) y reportarlos como “otros”, se debe de sustraer la masa de éstos a la del parámetro que los engloba (fin del algoritmo).

8. Si la cantidad de una sustancia RETC emitida o transferida a la atmósfera, agua, al suelo o en residuos peligrosos en operación normal y/o anormal, por separado o la suma total (explicada en el punto 6), es igual o mayor al umbral de emisión, entonces se debe de reportar la sustancia RETC (generada en operación normal) en la tabla 5.2 y no en la 2.3 ni en 3.2.3. De existir un parámetro que se reporte en la tabla 2.3 o 3.2.3 que englobe a varios contaminantes, la masa de las sustancias RETC se le debe de sustraer.

De no cuidar el no repetir la información capturada en la tabla 5.2 en la 2.3 y 3.2.3 la SEMARNAT sumará ambas.

Si una sustancia RETC dentro del caso de este punto, únicamente está presente en un residuo peligroso de operación normal (no en emisiones o transferencias al aire y/o al agua) o si lo está en un RP y en alguna descarga y/o transferencia, la fracción correspondiente a ésta en el RP se reporta en la tabla 5.2 y NO se sustrae de la masa total de éste, reportada en la 4.1 (ya que en ésta última se reporta la generación total anual de residuo peligroso).

Cuando una sustancia RETC esté en los supuestos de este punto y también sea un insumo, entonces se tendrá que reportar la cantidad de dicha sustancia RETC que se consumió en la tabla 5.1 aunque no se haya alcanzado el umbral de uso. No hay que olvidar que la masa **completa** del insumo se reporta invariablemente en la tabla 1.2.

Para las sustancias RETC que estén en los supuestos de este punto, emitidas o transferidas por accidentes, paros etc., se reporta la tabla 5.3 con la correspondiente información.

Ejemplo 5.2-1. Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

Para ejemplificar de una manera clara en donde se reporta cada contaminante (y porque ahí y no en otro lugar), se parte de la base que los cálculos de emisiones ya han sido realizados. En la figura siguiente, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con todos los cálculos de emisiones por equipo o punto de generación/emisión para una instalación hipotética que trabaja con formaldehido (solvente) que incluye en sus instalaciones calentadores de agua y calderas de generación de vapor (ver nota 2 más adelante).

Parámetro	Incluido en.	Punto de generación	Bloque	Combustible o residuo	Cantidad	Unidad	PCB GJ/unidad	FE	Unidades	Emisión anual (ton/año)
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	2.341E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	9.463E-01
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.400E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.799E+00
NO2	NOx	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
NO2	NOx	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
NO2	NOx	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.323E-02
NO2	NOx	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.569E-02
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.034E+02
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.111E+02
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.169E-01
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.477E-01
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.434E-07
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.614E-07
Ni y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		5.50E-09	ton/m3	4.341E-04
Ni y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		5.50E-06	ton/ton de lodo	5.775E-04
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.434E-06
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.614E-06
Hg y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-08	ton/m3	7.893E-04
Hg y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-05	ton/ton de lodo	1.050E-03
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.434E-08
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.614E-08
As y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-09	ton/m3	7.893E-05
As y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-07	ton/ton de lodo	1.050E-05
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	5.254E+02
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	2.123E+02
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.156E+03
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.611E+03
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	4.682E-02
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	1.893E-02
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.154E-01
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.461E-01
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.661E-02
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.784E-02
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	3.065E-04
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	1.239E-04
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	9.634E-03
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	1.035E-02
formaldehido	COVs	Desde tanques	2.1		105	ton		8.10E-04	ton/ton	8.507E-02

Figura 43. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa. Información por contaminante (parámetro) y por punto de emisión

Nota 1: El bloque indicado a lo largo del ejemplo corresponde al diagrama de operación y funcionamiento que no se muestra aquí por economía de espacio, solo se muestra para resaltar la relación de esta información con la capturada en el diagrama de operación y funcionamiento de la COA.

Nota 2: La importancia de este ejemplo es ubicar en donde se reporta cada fragmento de información, no como se hacen las estimaciones (para ello hay otros ejemplos), por lo que el escenario del ejemplo se hizo para mostrar todas las consideraciones que la SEMARNAT toma en cuenta para el reporte de la COA. Los

factores de emisión del Ni, Hg y As fueron fijados arbitrariamente solo para fines de este ejemplo (supóngase que la empresa del ejemplo los determinó para su caso particular, no deben ser usados para estimaciones verdaderas), los factores para las PST fueron determinadas a partir de casos reales de emisión encontrados en la literatura (parámetro de medición directa), el resto provienen del IPCC (IPCC, 2003) y del AP42 capítulo 1 sección 3 y 4.

Nota 3: Frecuentemente para buscar factores de emisión de un contaminante, es útil conocer en qué punto del proceso o equipo se generó éste.

Nota 4: No hubo accidentes en este año (para fines de este ejemplo).

Con la información ya lista, se identifican aquellos que están en la lista de sustancias RETC y el correspondiente umbral de emisión, que para este ejemplo en particular son él Ni, As, Hg (y compuestos de los 3), metano, NO_2, CO_2 y formaldehido.

Ahora se hacen las comparaciones con el umbral, para ello se hacen las sumas correspondientes de cada contaminante emitido o transferido, este cálculo se aprecia en la siguiente figura.

Parámetro	Emisión total anual (kg/año)	Umbral (kg/año)	Tabla de reporte
CO2	13,504,295.57	100,000	5.2
NOx	14,486.23		2.3
NO2	82.07	100,000	2.3
SO2	214,540.00		2.3
PST	864.57		2.3
Ni y sus compuestos	1.01	1	5.2
Hg y sus compuestos	1.84	1	5.2
As y sus compuestos	0.09	1	2.3
COVNM	927.19		2.3
Metano	47.61	100,000	2.3
Formaldehido	105.49	100	5.2

Figura 44. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa.

Obsérvese que los contaminantes Ni, Hg y As (con sus compuestos) están presentes en emisiones a la atmósfera, al agua y en transferencias de RPs.

Para el caso del níquel (y compuestos de éste), ninguna emisión ni transferencia por sí sola rebasa el umbral (aire, agua y RPs), pero la suma sí.

Para el caso del mercurio (Hg) y sus compuestos, tan solo la transferencia de este contaminante en los lodos es suficiente para pasar el umbral. Obviamente la suma va a rebasar el umbral, por lo que también se puede ver claramente en una hoja de cálculo que las realice como la anterior.

Para el caso del arsénico (As) y sus compuestos, ninguna emisión, ni transferencia ni la suma rebasa el umbral.

Para el caso del formaldehido, se emite como parte de los COVs y como parte de los COVNM y está en el mismo caso que el Ni, la suma de las diferentes contribuciones es la que pasa del umbral.

El NO_2 es una sustancia RETC que está contenida en los NOx, los metales emitidos a la atmósfera se consideran (para fines de este ejemplo al menos) como parte de los PST.

Tomando en consideración las observaciones anteriores, se determina fácilmente que el reporte del níquel (y sus compuestos) debe ir en la tabla 5.2, en ella debe de haber 3 entradas con este contaminante, una para la parte emitida al aire, otra para aquella parte emitida (para este caso) al agua, otra para la transferida en RPs, las secciones 2.3 y 3.2.3 se dejan libres de este contaminante pero la tabla 4.1 debe de contener el reporte de la masa total del residuo que contiene al níquel (no se hace la resta).

Para el caso del mercurio y sus compuestos, se hace exactamente lo mismo que con el níquel. (El lodo de tratamiento es el mismo para el Ni, Hg y As, solo se captura una vez).

Para el caso del arsénico se reporta la parte emitida al aire en la tabla 2.3 (en otros), la parte emitida al agua en la 3.2.3 (en otros) y la parte de As presente en el RP (lodo) no se reporta pero se aclara en la parte de observaciones (se aclara que no se reporta por no alcanzar el umbral pero que se cuentan con las memorias de cálculo por si hay algún requerimiento).

El CO_2 se debe reportar en la tabla 5.2, mientras que el NO_2 en la 2.3 (como otros) ya que no rebasa el umbral, puesto que la masa de NOx incluye al NO_2, a la masa de NOx se debe de restar la de NO_2. El metano se reporta en la tabla 2.3 (como otros) por no rebasar el umbral de reporte y los COVNM se deben reportar como hidrocarburos totales sin restar la masa de metano puesto que no lo incluyen (son Compuestos Orgánicos Volátiles No Metánicos), si este no fuera el caso, se tendría que hacer la resta.

El formaldehido se debe reportar en la tabla 5.2 con dos entradas, una debe de ser en los gases de combustión y la otra dentro de los COVs, si hubiera una emisión de COVs como tal, la masa del formaldehido presente en ellos se le resta y el resultado (la diferencia) debe de ir en la tabla 2.3.

No hay que olvidar que se reportan todos los contaminantes, los RETC y los no RETC también.

Algoritmo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

1. Se identifican cuales RPs son o contienen sustancias RETC.

2. Se busca la información de cada RP en documentos adecuados, por ejemplo en análisis de laboratorio (para conocer su composición).

3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).

4. Se multiplica la masa total del RP por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.

5. Se compara con el umbral de emisión y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor, entonces se reporta en tabla 5.2 (no sustraer la masa de la sustancia RETC de la total del residuo, en la tabla 4.1 se debe reportar el total del residuo peligroso generado), si no se alcanza el umbral de emisión se puede optar por reportar el resultado del cálculo en la 5.2 o no hacerlo.

Ejemplo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Supóngase que una empresa del sector incluye una planta de tratamiento de aguas residuales (para sus propios efluentes). Para calcular la cantidad de níquel y mercurio presentes en los lodos de tratamiento de aguas se utilizó una hoja de cálculo, en la siguiente figura se muestra la información con la estimación correspondiente según el algoritmo antes descrito.

Generación			Sustancia		
Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Cantidad	Unidad	Nombre de la sustancia RETC	Clave o CAS	Area de gen
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Niquel y sus compuestos	S/C5	SAX
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Mercurio y sus compuestos	S/C4	SAX

Sustancia RETC.						Datos de la empresa que maneja el RP		
Area de gen	% en RP	Cantidad	Unidad	Método de estimación	Tipo de transferencia	Nombre y # autorización	Modalidad de manejo	Domicilio Edo y Pais
SAX	1.50E-02	3.51E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala
SAX	2.30E-02	5.38E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala

Figura 45. Imagen de la hoja de cálculo usada para la recopilación y estimación del por ciento en peso de las sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos (la figura se dividió para hacerla más visible)

La información del material proviene del inventario de residuos peligrosos (y debe de ser congruente con la tabla 4.1), el % en peso de níquel y mercurio proviene del laboratorio (medición directa) y se multiplica éste por la masa total del lodo, para el caso de la estimación de níquel (y sus compuestos) el cálculo realizado es $2.34*1.5X10^{-4}/100=3.51X10^{-4}$ ton, ésta la misma operación se hace para el mercurio.

El resto de la información que se muestra, proviene de los documentos adecuados, para este caso, es una transferencia a una compañía que se encarga de recuperar metales de residuos.

Tabla 5.3. Emisiones o transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados

En esta tabla se reportan emisiones y/o transferencias de sustancias RETC derivadas de accidentes, la forma de estimarlas es tan variada como puede ser la situación que las origina, básicamente se pueden utilizar las mismas metodologías que para la operación normal (balance de materiales, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.).

Lo importante a considerar en esta tabla es cuando se debe hacer el reporte en ella y cuando no, lo cual tiene que ver con las secciones 5.2, 2.3, 3.2.3, 4.1

Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal (paros, arranques y/o accidentes u otros)

Este algoritmo está comprendido en la metodología 5.2 ya que la determinación de cuando se debe reportar emisión y/o transferencia de sustancias RETC en operación anormal, tiene que ver con la emisión y/o transferencia de las sustancias RETC en operación normal. A continuación se plantea un ejemplo simple para mostrar el punto anterior.

Ejemplo 5.3-1. Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros)

Supóngase que en una instalación del sector hipotética, se ha estimado que se emiten al aire una cantidad de 10.56kg de benceno (usado como solvente), proveniente del sistema de almacenamiento, manejo, como suproducto de la combustión, etc. Esta cantidad no supera el umbral de emisión (1,000kg) y tendría que ser reportada en la tabla 2.3, sin embargo, hubo un derrame y se estimó que se emitieron al suelo y a la atmósfera 3,230kg de este material, siguiendo con el planteamiento del algoritmo anterior, la emisión total (operación normal y anormal) es de 3240.56kg, por lo que los 10.56kg emitidos durante la operación normal se reportan en la tabla 5.2 (no en la 5.3) y los otros 3,230kg en la 5.3.

Nótese que la emisión en operación normal no alcanzó el umbral para estar en la tabla 5.2 pero la emisión del accidente sí, por lo que la emisión de la operación

normal se reporta en la tabla 5.2.

Si en el accidente se hubieran liberado solo 990kg, de todas maneras se tendría que reportar los 10.56kg en la tabla 5.2 y los 990kg en la 5.3 ya que la suma rebasa el umbral (1000.56Kg).

Si en el accidente se hubieran liberado solo 988kg, entonces las emisiones en operación normal (10.56kg) se reportan en la tabla 2.3 (como otros, pues no rebasa el umbral de emisión o transferencia) y los 988kg del accidente en la tabla 5.3 si el establecimiento así lo desea, otra alternativa es no reportar los 988kg en la tabla 5.3 y en el apartado de "observaciones" hacer la nota del accidente aclarando que no se puso en la tabla 5.3 por no rebasarse el umbral, (ni con la suma).

Ejemplo 5.3-2. Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión

Supóngase que se tiene un tanque que almacena gas natural y que se quiere determinar con suficiente precisión, la masa y tipo de hidrocarburos presentes en él para así empezar a hacer las estimaciones de las consecuencias de una ruptura catastrófica de éste. Para este caso se muestra un cálculo basándose en el trabajo de los señores Redlich y Kuong, que con una ecuación cúbica, y un método numérico (en este caso e Newton Rapson) obtienen el valor de Z (factor de compresibilidad) que es una corrección a la ecuación de gas ideal al tener condiciones alejadas de la idealidad.

En la siguiente figura se muestra la información de partida del problema planteado:

Condiciones de operación	Unidades	Valor	componente
TEMPERATURA (T)	K	298.150	
PRESION (T)	Atm	58.071	
Fraccion mol compuesto (i)	Yi	0.950	metano
Fraccion mol compuesto (j)	Yj	0.050	etano
VOLUMEN DEL CONTENEDOR	m3	1,000,000	

Figura 46. Imagen de la hoja de cálculo en la que se observa la información de partida para la estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión.

Para este caso se opera a 60kg/cm^2 y a 25ºC, la composición del gas (para este ejemplo) es del 0.95 de fracción mol de metano y el resto de etano (91.02% en masa de metano) y el contenedor es un tanque de un millón de metros cúbicos (como si se tratase de una esfera de 62.035m de diámetro, solo supuesta para este equipo), como siempre, las unidades deben manejarse adecuadamente en todo tipo de cálculo.

A partir de los datos anteriores, es necesario buscar información termodinámica, como el peso molecular, las presiones y temperaturas críticas de cada compuesto y la constante universal de los gases, a partir de los anteriores, se hace una serie de

cálculos que se muestran en la siguiente figura, en ella está el resultado y la descripción de la formula correspondiente a cada uno utilizada, éstas son en si la contribución de los investigadores que desarrollaron esta herramienta.

Constantes Termodinámicas	Detalle y detalles de cálculo	Unidades	Valor
R	Constante de gases	(atm)(L)/(gmol.K)	0.08205
PMi	metano	g por gmol	16.043
Temp critica de comp "i"	metano	K	190.600
Presión critica de comp "i"	metano	atm	45.400
ai	0.42748(R^2)(Tci^2.5)/(Pci)		31.792
bi	0.08664(R)(Tci) /(Pci)		0.030
PMj	etano	g por gmol	30.070
Temp critica de comp "j"	etano	K	305.4
Presión critica de comp "j"	etano	atm	48.2
aj	0.42748(R^2)(Tcj^2.5) /(Pcj)		97.319
bj	0.08664(R)(Tcj) /(Pcj)		0.045
PM mezcla	Y1(Pmi)+Y2(PMj)	g por mol	16.744
aij	(ai^0.5).(aj^0.5)		55.624
am	(Yi^2).ai+(Yj^2).aj+2.Yi.Yj.aij		34.220
bm	Yi(bi)+Yj(bj)		0.031
Am	(am).P/(R^2.T^2.5)		0.192
Bm	bm.P/(R.T)		0.073
Cm	Am-Bm-(Bm)^2		0.114
Corrección de gas ideal por Z	PV=ZNRT	ninguna	ver MN
Ecuación cúbica de RK	f(Z)= Z^3-Z^2+Cm.z- Am.Bm = 0		ver MN
Derivada de la ecc de RK	f(Z)=3.Z^2-2.Z+Cm=0		ver MN
Nueva Z	Zn+1=Zn-f(Z)/f'(Z)		ver MN
Z calculada	Newton Rapson	ninguna	0.8890
Volumen molar	V=ZNRT/P (N=1)	L/gmol	0.37
Densidad de la mezcla	D=(PM mezcla)/(Vol molar)	g/L	44.71
Masa contenida	D*(Volumen del contenedor)	g	**44,709,999.01**

Figura 47. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó

Como se puede ver en la figura anterior, es necesario utilizar un método numérico para encontrar el valor de Z y a partir de éste, calcular el volumen molar, la densidad de la mezcla y finalmente la masa contenida en g, por lo que las iteraciones para Z que parten de los cálculos de esta hoja de cálculo, se muestran a continuación.

Metódo númerico de solución (Newton-Rapson)				
Iteración	Valor de f(Z)	Valor de f'(Z)	Z	Error
			1	
1	0.100410744	1.114381758	0.90989556	-0.09010444
2	0.015506079	0.77832043	0.88997307	-0.02189536
3	0.000678615	0.710591823	0.88901807	-0.00107307
4	1.52214E-06	0.707405015	0.88901592	-2.4203E-06
5	7.7182E-12	0.707397841	0.88901592	-1.2273E-11
6	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
7	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
8	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
9	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
10	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
11	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
12	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
13	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
14	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
15	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
16	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
17	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
18	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
19	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
20	-5.20417E-17	0.707397841	**0.88901592**	1.2488E-16

Figura 48. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó. Se muestra el detalle de la iteración del método numérico usado

La iteración comienza suponiendo una Z de 1, que equivale a decir que la mezcla de gases se comporta como la ecuación de gas ideal propone, con este valor se calcula el valor de f(z) y su derivada, la nueva "Z" se obtiene restándole al valor de la Z el cociente de f(z)/f'(z), mientras que el error se obtiene como $(Z_{n+1}-Z_n)/Z_n$, cuando éste sea menor a la tolerancia, se toma el valor correspondiente de Z. Para fines de cálculo, se hicieron 20 iteraciones y se observa que la última Z tiene un error de $1.2488X10^{-16}$ lo que se considera adecuado.

Haciendo los cálculos según lo antes explicado, la masa contendida de hidrocarburos es de 44.710ton que en caso de una ruptura catastrófica de la contención del recipiente se emitirían al aire.

Con este dato como base se puede estimar la magnitud de una explosión, la zona afectada, si ésta afectaría a otros equipos y/o pudiera causar otras explosiones etc.

Tabla 5.4.1. Actividades de prevención de la contaminación en sustancias RETC

En esta tabla, se debe capturar la información sobre lo que se hace para evitar la contaminación de sustancias RETC, no se requieren cálculos, solo se debe reportar la información de las actividades de prevención realizadas, a continuación se muestra un ejemplo de una hoja de cálculo para hacerlo.

Ejemplo 5.4.1-1. Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs

Para este caso, supóngase que una empresa del sector está haciendo un esfuerzo por disminuir las emisiones de los solventes que usa, los esfuerzos incluyen la implementación de buenas prácticas de operación (BO), instalación de bombas sin sellos, instalación de sistemas de venteo cerrado (PDF), válvulas de ultra bajas emisiones (PDF) e instalación de tanques de techo flotante para almacenar el producto con sistema de venteo cerrado (PDF). La zona en donde se lleva a cabo esta medida son: la granja de almacenamiento de insumo (AMP) y los talleres donde se le da mantenimiento a los equipos (SAX). La siguiente figura muestra un fragmento de una hoja de cálculo con la información que se debe de ingresar a la COA en la tabla 5.4.1.

Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS	Edo Fisico	Actividades de prevención	Área de aplicación
SV-103	Benceno	71-43-2	LN	BO, PDF	AMP, SAX
SV-103	CCl4	56-23-5	LN	BO, PDF	AMP, SAX
SV-103	CH2Cl2	75-09-2	LN	BO, PDF	AMP, SAX
SV-103	CHCl3	67-63-3	LN	BO, PDF	AMP, SAX

Figura 49. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para almacenar la información sobre las actividades de prevención de la contaminación

Tabla 5.4.2. Reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final

Continuando con la prevención de la contaminación, esta tabla se captura en caso de que el establecimiento haya realizado el manejo de sustancias RETC (contenidas en RPs) y/o el control de las emisiones de sustancias RETC; para este caso, se parte de la información de las cantidades de sustancia RETC que se reutilizaron, reciclaron, co-procesaron, trataron, incineraron, que se controlaron dentro del establecimiento y/o confinaron para su disposición final.

El manejo de sustancias RETC (contenidas en los RP), es comúnmente reportada por empresas que presentan servicios de manejo de residuos, y en ocasiones por las generadoras que manejan sus propios residuos.

Es conveniente que las empresas que prestan servicios a terceros, soliciten a éstos la información respecto a la cantidad de sustancias RETC contenida en el residuo peligroso que están recibiendo para el manejo correspondiente (reutilización, reciclaje, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final), si es que no la pueden determinar por ellos mismos.

En caso de que el establecimiento cuente con alguna actividad de prevención (tabla 5.4.1), que al aplicarla disminuya las emisiones y/o transferencias por debajo del umbral de emisión (por ejemplo, una empresa que cambie a insumos que contengan una menor cantidad de sustancias RETC), entonces el contaminante RETC se reporta en la tabla 2.3 y en la tabla 5.6 se debe de hacer la aclaración pertinente.

Tabla 5.5. Tratamiento y/o disposición de sustancias RETC por prestadores de servicio

Esta tabla solo debe de ser reportada por empresas prestadoras de servicios de manejo de RP y/o aguas residuales (de terceros), que contengan sustancias RETC, por lo general, las empresas generadoras contratan a estas compañías para hacer lo propio con sus residuos.

El prestador de servicios (empresa tratadora), deberá reportar la cantidad de sustancia RETC recibida a través de los residuos peligrosos o agua residual. Es conveniente que el generador del RP o del agua residual, proporcione información al prestador de servicios respecto a las cantidades de sustancias RETC que le está transfiriendo si es que la empresa tratadora no los puede identificar por sí misma.

Como se puede observar, para reportar esta tabla, sólo se requiere recopilar información para proceder a su captura directa, se llena de manera similar a la 5.1, solo que en ella nada más se piden los contenidos de sustancias RETC, no la masa original del residuo que los contiene (como en la 4.1) ni él % de composición correspondiente a cada sustancia RETC, la información de esta tabla es complementaria a la de la 5.4.2 y deben de ser congruentes.

Dado que la información de las tablas 5.5 y 5.4.2 tienen relación, Los cálculos se pueden elaborar juntos en una hoja de cálculo, (de ser necesario) y capturar en cada tabla lo que se pide, a continuación se muestra un ejemplo que aplica para empresas tratadoras de residuos (propias del sector de RPs, no del de metal y metalurgia) para poder reportar ambas tablas.

Ejemplo 5.5-1. Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)

En la siguiente figura, se ve un fragmento de una hoja de cálculo utilizada como bitácora para reunir la información solicitada y hacer los cálculos correspondientes, ésta se partió para mejorar la visibilidad, los títulos en azul son los campos

solicitados por la tabla 5.5, los que están en verde los pide la 5.4.2, los negros los solicitan ambas y los campos en rojo fueron agregados para fines del ejemplo y representan, de alguna manera aquellos que adiciona, por conveniencia, la persona encargada de hacer el reporte de la COA.

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre del RP o material que contiene la sustancia RETC	Masa total del RP	Unidad	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS de la sustancia RETC
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Dioxinas	S/C10
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Furanos	S/C11
TREPESA de México	QUIMITEC SA de SL	Aguas con residuos crómicos	9.71E+06	L	Cr+6	S/C3
TREPESA de México	Pinturas INT	Mezcla de solventes	2.26E+04	kg	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Ni	S/C5
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Hg	S/C4
TREPESA de México	TREPESA de México	Residuos de solventes no separables	2.00E+04	L	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6

Fracción, conc etc S. RETC en RP	Unidad	Cantidad anual de la S. RETC	unidad	Modalidad de manejo	Cantidad anual eliminada	Unidad	Eficiencia %	RETC que queda	Unidad	Manejo residuo de trat
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
0.0585	mg/L	567,890	mg	Red química	556,532	mg	98.000%	11,358	mg	Emisión H2O
0.12	F. peso	2,708	kg	Recuperación	2,573	kg	95.000%	135	kg	Incineración
0.12	mg/L	5,815	mg	Ad. de metales	5,771	mg	99.250%	44	mg	Emisión H2O
0.238	mg/L	11,533	mg	Ad. de metales	11,261	mg	97.647%	271	mg	Emisión H2O
6.77E-03	F. peso	135	kg	Incineración	135	kg	100.000%	0	kg	Control de EA

Figura 50. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para registrar la información a reportar de las actividades de prevención y manejo de la contaminación y del tratamiento y disposición final de sustancias RETC mediante prestadores de servicio

La empresa tratadora en lugar de poner su número de autorización se identifica con su nombre “TREPESA de México” (mejor inventar un nombre que un número), en las dos primeras filas se observa que esta empresa está tratando sus propios residuos generados, que para este caso son gases de combustión provenientes de su incinerador, la sustancias RETC reportadas en este caso son dioxinas y furanos.

Se decidió usar nanogramos para poder tener la misma en todos los cálculos aunque puede variar según se quiera, el programa de reporte de la COA acepta hasta miligramos en las tablas 5.4.2 y 5.5 (aunque en la tabla 2.2 acepta ng/m^3), la fracción en peso del contenido de dioxinas se obtuvo del laboratorio y la eficiencia de remoción del equipo de control de emisiones de ingeniería (para este ejemplo), que es del 99.99%, haciendo el cálculo se tiene: $6.77X10^{23}$ng de gases de combustión generados durante el año, por $1.53X10^{-17}$ en fracción peso, se obtiene una masa de 10,338,966ng para dioxinas, el mismo procedimiento se utiliza para el cálculo de los furanos, de ambos, el sistema de control elimina el 99.99%, haciendo la correspondiente multiplicación se tiene 1,034ng para las dioxinas y 826 para los furanos, mismos que salen como emisión al aire, contenidos en los gases de combustión, los 1,034ng de dioxinas y los 826ng de furanos se deben de reportar en la sección 5.2 también, no en la 2.3 ya que estos contaminantes se reportan, para

efectos del RETC desde cualquier cantidad.

Para los residuos crómicos, tratados por reducción química se hace exactamente el mismo procedimiento, la cantidad de Cr^{+6} se expresa como concentración pero el cálculo se sigue haciendo de la misma manera, posiblemente el usuario quiera agregar celdas para ver la concentración de la corriente de salida (emisión líquida o descarga de agua) para verificar que se cumple con la norma y reportarla en la tabla 3.2.3, esta emisión, también se tiene que reportar en la tabla 3.2.3.

Para la mezcla de solventes se procede de igual forma, obteniendo un producto que es 99.9% 1-1-1 Tricloroetano y que tiene valor comercial, éste incluye los 2573kg recuperados de esta sustancia, mismos que se deben de reportar en la tabla 1.3 y en la 5.1 se debe de reportar 2570kg (2573 por 99.9/100) pues se rebasó el umbral de uso (2,500kg) y la composición del producto es cercana de 99.9%, el residuo que queda después de la separación de la mezcla de solventes (suponga que para este caso ya no tienen valor) se envía a incineración en la misma instalación.

Para las aguas de lavado de la empresa “Automotriz del valle” se tienen básicamente 2 sustancias RETC a remover, el Ni y el Hg por adsorción de metales, el cálculo se hace con el mismo procedimiento que los otros casos, tal vez, igual que para el caso de los residuos de la empresa “QUIMITEC SA de SL” sea adecuado calcular las concentraciones de las corrientes de salida (emisiones líquidas o descargas de agua) para asegurarse que se cumple con la norma y para reportarlas en la sección 3.2.3 al igual que la emisión final de estos contaminantes que es de 44 y 271mg de Ni y Hg respectivamente.

Finalmente el último residuo a tratar es el generado por el tratamiento de la separación de solventes, solo para fines de este ejemplo se envió a incineración, como todo el residuo será “destruido” la eficiencia es del 100% aunque dentro de la lista tendrá que figurar, además de los gases de combustión, manifestados aquí y en la tabla 5.2, las cenizas que quedan, si no reciben tratamiento o confinamiento final en la instalación, deberá especificarse su transferencia a otra instalación en la sección 4.1.

Ahora, solo para afinar el reporte, las dos primeras filas corresponden a la tabla 5.4.2 porque son acciones de minimización o prevención de la contaminación, las otras corresponden a la tabla 5.5 porque son RPs de 3ros, los campos en negro corresponden a ambas tablas (la 5.4.2 y la 5.5), los que están en azul a la 5.5 y las que están en verde a la 5.4.2.

Si para el caso de las entradas a las tablas 5.5 y 5.4.2 que también correspondan a las tablas 2.3 y 3.2.3 se diera uno de los supuestos de la metodología 5.2 entonces se deberá hacer lo que corresponda, es decir, dejarlos en esas tablas sí no se iguala o rebasa el umbral de transferencia o emisión o moverlos a la 5.2 si es el caso, (por cada emisión o transferencia en sí misma o con la suma de éstas a diferentes medios y en RPs, se recomienda ver la metodología antes referida).

Puesto que esta empresa tiene medidas que reducen (o previenen) la contaminación, la información de cómo es que lo hacen se debe de capturar en la tabla 5.4.1 también, especificando el material que contiene la sustancia RETC, el nombre y #Cas o de serie de esta, el estado físico que tiene, las actividades de prevención y las aéreas en donde han sido aplicadas, así para el caso de la primera fila, se tienen gases de combustión que contienen dioxinas cuya clave es S/S10 en estado gaseoso y con un sistema de poscombustión y enfriado rápido de gases para reducir en un 99.99% la emisión de estos compuestos al aire que se pueden clasificar como “otros: equipo de control de emisiones al aire”.

Tabla 5.6. Razones de los cambios en emisiones y/o transferencia de sustancias

En esta tabla, se reporta el porqué de los cambios en las emisiones o transferencias de sustancias RETC de un año de actividades con respecto a otro. Siempre que las cantidades de emisiones o transferencias tengan una diferencia del 10%, deberá de indicar cuál fue la razón del incremento o disminución de las cantidades manifestadas, lo anterior es un complemento a la información capturada en las otras secciones.

ANEXO I

FACTORES DE EMISIÓN DEL SECTOR

Como ya se ha visto, los factores de emisión constituyen una herramienta muy útil para la estimación de emisiones de contaminantes. Esta información es frecuentemente generada por las empresas productivas en colaboración con alguna autoridad (o solas en algunos casos).

En esta parte del documento se resumen los factores de emisión encontrados y aplicables para este sector.

Producción de cemento

Recuadro 14. Factores de emisión para la fabricación de cemento portland. Tomado de (USEPA, 1995a)

Proceso	kg/ton de clinker producida								
	SO_2 (2)	NO_x	CO	CO_2 (3)	HCT	PM		PM-10	
Horno de proceso húmedo (SCC 3-05-007-06)	4.1	3.7	0.060	1 100	0.014	SC:	65	SC:	16
Horno de proceso seco largo (SCC 3-05-006-06)	4.9	3.0	0.11	900	0.014	PE:	0.50	PE:	ND
						FT:	0.10	FT:	0.084
Horno con proceso de precalentado (SCC 3-05-006-22)	0.27	2.4	0.49	900	0.090	SC:	130	SC:	ND
						PE:	0.13	PE:	ND
						FT:	0.13	FT:	ND
Horno con precalentador/precalcinador (SCC 3-05-006-23)	0.54	2.1	1.8	900	0.059	SC:	0.024	SC:	ND
						SC:	0.10	SC:	ND

ND: Datos no disponibles; SC: Sin control; PE: Precipitador electrostático; FT: Filtro de tela
Nota 1: Los factores representan emisiones sin control, a menos que se señale otra cosa.
Nota 2: El balance de masa en azufre puede llevar a factores de emisión más representativos para una instalación específica que los factores de emisión de SO_2 presentados en la tabla.
Nota 3: El balance de masa en carbón puede llevar a factores de emisión más representativos para una instalación específica que los factores de emisión de CO_2 presentados en la tabla.

Recuadro 15. Factores de emisión de metales pesados y compuestos orgánicos para hornos de cemento portland (horno de proceso húmedo, de proceso seco largo, con proceso de precalentado y con precalentador/precalcinador). Tomado de (USEPA, 1995a)

Contaminante	Tipo de control	Factor de emisión promedio (kg /ton de clinker producido)
Inorgánicos		
Arsénico	PE	$6.5*10^{-6}$
	FT	$6.0*10^{-6}$
Cadmio	PE	$4.2*10^{-6}$
	FT	$1.1*10^{-6}$
Cromo	PE	$3.9*10^{-6}$
	FT	$7.0*10^{-5}$

Contaminante	Tipo de control	Factor de emisión promedio (kg /ton de clinker producido)
Mercurio	PE	$1.1*10^{-4}$
	FT	$1.2*10^{-5}$
Plomo	PE	$3.6*10^{-4}$
	FT	$3.8*10^{-5}$
Orgánicos		
Benceno	PE	$1.6*10^{-3}$
	FT	$8.0*10^{-3}$
Bifenilo	PE	$3.1*10^{-6}$
Clorobenceno	PE	$8.0*10^{-6}$
Clorometano	PE	$1.9*10^{-4}$
Formaldehido	FT	$2.3*10^{-4}$
Fenol	PE	$5.5*10^{-5}$
Estireno	PE	$7.5*10^{-7}$

PE: Precipitador electrostático, FT: Filtro de tela

Producción de cal

Recuadro 16. Factores de emisión para hornos de producción de cal. Tomado de (USEPA, 1995d)

Proceso	kg/ton de cal producida							
	SO_2 (2)	NO_x	CO	CO_2 (3)	PM		PM-10	
Horno rotatorio encendido con carbón (SCC 3-05-016-18)	2.7	1.6	0.74	1 600	SC:	180	SC:	22
Horno rotatorio encendido carbón con filtro de tela (SCC 3-05-016-18)	0.83	ND	ND	ND	PE:	4.3	PE:	2.2
					FT:	0.14	FT:	0.077
Horno rotatorio encendido con carbón con lavador húmedo (SCC 3-05-016-18)	0.15	ND	ND	ND	LV	0.72	LV:	ND
Horno rotatorio encendido con gas (SCC 3-05-016-19)	ND	1.7	1.1	ND	PE:	0.086	SC:	ND
					FG:	0.51	SC:	ND
Horno rotatorio encendido con carbón y gas con lavador venturi (SCC 3-05-016-20)	ND	1.4	0.41	1 600	SC:	40	SC:	ND
					LV:	0.44	LV:	ND
Horno rotatorio encendido con carbón y coque con lavador venturi (SCC 3-05-016-21)	ND	ND	ND	1 500	LV:	0.83	LV:	ND
Horno rotatorio encendido con carbón con precalentador y control PM (SCC 3-05-016-22)	1.1	ND	ND	ND	M:	42	M:	ND
					FG:	0.59	FG:	ND
Horno rotatorio encendido con carbón con precalentador y multiciclón, rociador de agua y filtro de tela (SCC 3-05-016-22)	3.2	ND	3.2	1 200	0.56		ND	
Horno regenerativo de flujo paralelo encendido con gas y con filtro de tela (SCC 3-05-016-22)	0.006	0.12	0.23	ND	0.051		ND	

ND: Datos no disponibles; SC: Sin control; PE: Precipitador electrostático; FT: Filtro de tela; LV: Lavador

Venturi; M: Multiciclón; FG: Filtro de grava
Nota 1: Los factores representan emisiones sin control, a menos que se señale otra cosa. Para el material particulado en caso de que se tengan valores para más de un equipo de control señala el equipo correspondiente.
Nota 2: El balance de masa en azufre puede llevar a factores de emisión más representativos para una instalación específica que los factores de emisión de SO_2 presentados en la tabla.
Nota 3: El balance de masa en carbón puede llevar a factores de emisión más representativos para una instalación específica que los factores de emisión de CO_2 presentados en la tabla.

Recuadro 17. Factores de emisión para metales pesados y compuestos orgánicos producidos durante la fabricación de cal. Tomado de (USEPA, 1995d)

Contaminante	Tipo de control	Factor de emisión promedio (kg /ton de cal producida)
Inorgánicos		
Arsénico y compuestos	PE	$6.5*10^{-6}$
	FT	$6.0*10^{-6}$
Cadmio y compuestos	PE	$4.2*10^{-6}$
	FT	$1.1*10^{-6}$
Cromo (III) y compuestos	PE	$3.9*10^{-6}$
	FT	$7.0*10^{-5}$
Mercurio	PE	$1.1*10^{-4}$
	FT	$1.2*10^{-5}$
Plomo	PE	$3.6*10^{-4}$
	FT	$3.8*10^{-5}$
Orgánicos		
Benceno	PE	$1.6*10^{-3}$
	FT	$8.0*10^{-3}$
Bifenilo	PE	$3.1*10^{-6}$
Clorobenceno	PE	$8.0*10^{-6}$
Clorometano	PE	$1.9*10^{-4}$
Formaldehido	FT	$2.3*10^{-4}$
Fenol	PE	$5.5*10^{-5}$
Estireno	PE	$7.5*10^{-7}$

PE: Precipitador electrostático, FT: Filtro de tela

Producción de yeso

Recuadro 18. Factores de emisión de metales pesados y compuestos orgánicos para la fabricación de yeso

Contaminante	Factor de emisión[(2)] (kg /ton de yeso seco)
Inorgánicos	
Arsénico y compuestos	0
Cadmio y compuestos	0
Monóxido de carbón	$7.78*10^{-1}$
Cromo (III) compuestos	$7.38*10^{-5}$
Mercurio	0
Níquel y compuestos	$2.24*10^{-4}$
Óxidos de nitrógeno	$1.31*10^{-1}$
Dióxido de azufre	$2.07*10^{-2}$
Plomo	$7.85*10^{-5}$

Contaminante	Factor de emisión[(2)] (kg /ton de yeso seco)
Material particulado (igual o menor a 10 micras, solo de chimeneas)	$7.07*10^{-2}$
Orgánicos	
Etilbenceno	0
Formaldehido	$7.13*10^{-3}$
Dioxinas y furanos policlorados	$8.01*10^{-10}$
Compuestos orgánicos volátiles	$5.6*10^{-3}$

Fuente: Derivado de valores de análisis directo por Air Water Noise Consultants
Nota 1: Los factores de emisión son determinados de mediciones posteriores al equipo de control que es parte del proceso. Los equipos de control de emisiones típicos empleados son filtros de bolsa.
Nota 2: Los factores de emisión fueron determinados al examinar las emisiones de una planta procesadora de yeso típica en Australia, con verificación apropiada para algunas sustancias con otras dos instalaciones australianas.

Vehículos automotores

Para estimar las emisiones de vehículos industriales (montacargas, grúas con motores de combustión interna, etc.) mediante factores de emisión, se requiere la siguiente información:

- potencia del motor o combustible utilizado.
- factor de carga.
- horas de uso durante el año de reporte (si se utiliza la potencia de motor).

La emisión para vehículos industriales se estima con base en la potencia del motor:

$$E_x = P * Top * FC * FE_x$$

donde:
E_x = emisión de x para un motor específico (kg/año),
P = potencia promedio del motor (kW),
Top = tiempo de operación del vehículo (horas/año),
FC = factor de carga según el tipo de equipo (adimensional),
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/kWh).

Los factores de emisión se pueden obtener del Apéndice B del *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008). Los factores de carga obtenidos de ese manual se muestran en la siguiente tabla:

Recuadro 19. Factores de carga para la estimación de emisiones de contaminantes provenientes de vehículos automotores (NPI, 2008)

Tipo de vehículo industrial	Factor de carga
Carro[1]	0.25
Autobús[1]	0.25
Camiones (vehículos pesados)	0.25
Montacargas	0.20
Tractor de cadenas	0.55
Tractor de ruedas	0.55

Tipo de vehículo industrial	Factor de carga
Tractor de ruedas equipado (Dozer)	0.55
Transportador de rasquetas	0.50
Niveladora	0.50
Cargadora de ruedas	0.50
Cargadora de cadenas	0.50
Camiones fuera de carreteras	0.50
Aplanadora	0.50

1 Usados en terreno escabroso o caminos poco marcados

Otro método de estimación es por medio de factores de emisión basados en el consumo de combustible*:*

$$E_x = FE_x * Q * FC$$

donde:
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/L o kg/kg).
Q = consumo anual de combustible (kg/año o L/año).

Estos factores también están disponibles en el *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008)*.*

Los factores de emisión presentados aquí y muchos otros de la USEPA se pueden consultar en la compilación de factores de emisión del WebFIRE, perteneciente a la USEPA (USEPA, 2012). La colección de documentos del NPI de (NPI, 2008)*, yeso y placas de yeso* (NPI, 2004)*, cal y dolomita* (NPI, 2003)) también contiene información aunque la mayor parte de ella fue extraída del AP42 de la USEPA que se presentan en este documento.

El usuario puede consultar además, los textos del AP42. La sección 11 para mayor información sobre factores de emisión, documentos de soporte y respaldo, referencias y otros detalles sobre la industria de productos minerales. La sección 1 para operaciones de combustión, la 3 para fuentes estacionarias de combustión como turbinas y motores, la 4 para fuentes de evaporación, la sección 7 para instalaciones de almacenamiento, otra parte del AP42 según se requiera.

Se recomienda ampliamente que el usuario consulte directamente las referencias de donde se obtuvo esta información, tanto para obtener los factores de emisión a usar como para una mejor comprensión de lo que los autores ofrecen para así, aprovechar mejor esta herramienta.

Es posible que existan otras fuentes de factores de emisión, además de las mostradas y referidas en esta guía dada la gran diversidad de procesos, mejoras, modificaciones, investigación y desarrollo constante al respecto que podrían ser útiles para algún usuario en un momento dado.

ANEXO II

FACTORES DE EMISIÓN DE COMBUSTIÓN

Los siguientes factores de emisión son aplicables a todos los sectores industriales.

Equipos de combustión (factores del IPCC)

Los siguientes recuadros contienen información a manera de factores de emisión para estimar las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO_2, CH_4 y N_2O a partir de combustibles fósiles utilizados en equipos de generación de energía eléctrica y de calentamiento. La SEMARNAT utiliza estos factores para el cálculo de emisiones de gases de efecto invernadero (para otros contaminantes, se pueden usar otras fuentes, como el AP-42, secciones I y III).

Recuadro 20, Poder calorífico de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)[a]		
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	21-34	29	varía	9-15	12	
Carbón bituminoso	9-36	30	varía	4-15	13	
Carbón sub-bituminoso	11-29	21	varía	5-12	9	
Carbón de lignito	6-23	16	varía	3-10	7	
Carbón de coque	21-36	29		9-15	12	
Combustible patentado	14-33	30	varía	6-14	13	
BKB	8-23	21	varía	3-10	9	
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	38-55	51		16-24	22	
Gas natural seco	39-55	52		17-24	22	
Metano	-	55.6			23.9	
Etano	-	51.9			22.3	
Propano	-	50.4			21.7	
Butano	-	49.5			21.3	
Isobutano	-	49.5			21.3	
n-Butano	-	49.4			21.3	
Líquidos del gas natural	46-55	52	varía	20-24	22	
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	37-48	46	varía	16-21	20	
Gasolina de motor/petrol	46-48	47	47.2	20-21	20	20.3
Gasolina de aviación	47-50	48		20-22	21	

Tipo de combustible	(MJ/kg)[a] Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]	Miles de Btu/lb)[a] Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]
Destilado	43-49	46	45.6	19-21	20	19.6
Combustóleo No.1	43-46	46		19-20	20	
Combustóleo No.2	44-49	46		19-21	20	
Combustóleo No.4	45-47	46		19-20	20	
Destilado residual	39-48	43	42.3	17-21	19	18.2
Combustóleo No.5	39-47	43		17-20	19	
Combustóleo No.6	39-48	43		17-21	19	
Keroseno para jet	46-47	46.9	46.9	19.8-20.2	20.2	20.2
Keroseno (otro)	46-48	47	47.1	19.8-20.7	20	20.3
Coque de petróleo	29-42	33	32.6	12-18	14	14.0
Gas Licuado de Petróleo	45-53	50	49.8	19-23	22	21.4
Nafta	33-49	47	47.4	14-21	20	20.4
Asfalto/bitumen	41-43	42	42.3	18-19	18	18.2
Pitch	37-41	40		16-18	17	
Lubricantes	40-46	43	42.3	17-20	19	18.2
Ceras	44-47	46		19-20	20	
Aceite de pizarra bituminosa (“Shale oil”)	36-42	38	37.9	15-18	16	16.3
Pizarra bituminosa (“oil shale” o esquisto o lutita bituminosa)	5-12	10	9.9	2-5	4	4.3
Otros combustibles						
Peat[b]	13-21	16		5-9	7	
Plásticos de desperdicio	17-43	30		7-19	13	
Alquitrán	22-36	30	29.5	9-15	13	12.7
Combustible derivado de llantas	27-38	36		12-16	15	
Biomasa						
Madera (seca)	14-22	20	varía[f]	6-9	9	
Madera (húmeda)	6-14	11	varía[f]	3-6	5	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	14-19	16	varía[f]	6-8	7	
Licor negro	10-15	14		4-6	6	
Gas de vertedero[c]	9-24	13		4-10	6	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	9-24	13		4-10	6	
Biodiesel	38-44	40		16-19	17	
Turpentina	39-45	44		17-19	19	
Aceites vegetales	32-48	40		17-21	19	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO" y humedad en el gas.
[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas

Tipo de combustible	(MJ/kg)[a] Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]	Miles de Btu/lb)[a] Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]

[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo
[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines"·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa

Recuadro 21. Contenido de carbón de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

Tipo de combustible	(kg C/GJ) Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]	(lb C/Millón Btu) Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	25-30	27	25.5	58-70	63	59.2
Carbón bituminoso	22-26	24	24.5	51-60	56	57.0
Carbón sub-bituminoso	23-28	25	24.9	54-65	58	57.8
Carbón de lignito	23-29	26	26.2	53-67	60	60.9
Carbón de coque	26-38	29		60-88	67	
Combustible patentado	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
BKB	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	13-16	14		30-37	33	
Gas natural seco	13-16	14	13.8	30-37	33	32.0
Metano	-	13.5		-	31.3	
Etano	-	15.4		-	35.8	
Propano	-	16.2		-	37.7	
Butano	-	16.7		-	38.9	
Isobutano	-	16.7		-	38.9	
n-Butano	-	16.8		-	38.9	
Líquidos del gas natural	13-17	16	16.3	30-40	38	38.0
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Gasolina de motor/petrol	17-19	18	18.0	40-44	42	41.7
Gasolina de aviación	17.7-18.0	17.9		41-42	41.6	
Destilado	18-20	19	19.2	42-46	44	44.6
Combustóleo No.1	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.2	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.4	18-20	19		42-46	44	
Destilado residual	20-21	20.5	20.0	46-49	47.6	46.6
Combustóleo No.5	20-21	20.5		46-49	47.6	
Combustóleo No.6	20-21	20.5		46-49	47.6	
Keroseno para jet	18-19	18.5	18.5	42-44	43.0	43.1

Tipo de combustible	(kg C/GJ) Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]	(lb C/Millón Btu) Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]
Keroseno (otro)	18-19.5	18.6	18.6	42-45	43.3	43.3
Coque de petróleo	24-27	26	26.1	56-63	60	60.7
Gas Licuado de Petróleo	15-17	16	16.3	35-40	38	38.0
Nafta	17-19	19	19.0	40-44	44	44.2
Asfalto/bitumen	20-22	21	20.9	46-51	49	48.6
Pitch	20-21	21		46-49	49	
Lubricantes	18-21	19	19.0	42-49	44	44.1
Ceras	18-20	19		42-46	44	
Shale oil (líquido)	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Oil shale	24-29	28	27.6	56-67	65	64.2
Otros combustibles						
Peat[b]	25-28	27	27.5	58-65	63	63.8
Plásticos de desperdicio	19-26	22		44-60	51	
Alquitrán	20-22	21		46-51	49	
Combustible derivado de llantas	20-29	22		46-67	51	
Biomasa						
Madera (seca)	23-29	26		53-67	60	
Madera (húmeda)	23-29	26		53-67	60	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	23-29	26		53-67	60	
Licor negro	22-25	23		51-58	53	
Gas de vertedero[c]	-	13.5		-	31.3	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	-	13.5		-	31.3	
Biodiesel	19-24	21		44-56	49	
Turpentina	19-20	19		44-46	44	
Aceites vegetales	19-24	21		44-56	49	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO2 y humedad en el gas.

[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas

[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo

[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa

Recuadro 22. Factores de oxidación para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

combustible/Tipo de tecnología	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC
Combustibles basados en el carbón	91-100%	99%	98%
Calentadores nuevos		99%	
Calentadores viejos		98%	
Calentadores Stoker		98%	
Combustibles basados en el gas natural	99-100%	100%	99.5%
Combustibles basados en el petróleo	97.5-100%	100%	99%
Motores de combustión interna de gasolina		100%	
Motores de combustión interna de diesel		99%	
Otros equipos de combustión		99%	
Otros combustibles	91-100%	99%	
Turba (peat)		99%	99%[a]
Plásticos de desecho		99%	
Alquitrán		99%	
Combustibles derivados de llantas usadas		99%	
Biomasa	90-100%	98%	
Madera (seca)		98%	
Madera (húmeda)		98%	
Leña (“Fuelwood” approx. 20% humedad)		98%	
Licor negro		98%	
Gas de vertedero[c]		100%	
Biogás de tratamiento de aguas[c]		100%	
Biodiesel		99%	
Turpentina		100%	
Aceites vegetales		99%	

[a] 99% para generar electricidad y <99% para uso comercial y residual

Recuadro 23. Factores de emisión para metano y óxido nitroso para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	CH_4		N_2O	
Tipo de combustible / Sector	**(kg/GJ)***	**(lb/Millón Btu)**	**(kg/GJ)**	**(lb/Millón Btu)**
Carbón				
Generación de energía	0.001	0.002	0.001	0.003
Manufactura y construcción	0.011	0.024	0.001	0.003
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.003
Residencial	0.316	0.734	0.001	0.003
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.001	0.003
Gas natural				
Generación de energía	0.001	0.003	0.000	0.000
Manufactura y construcción	0.006	0.013	0.000	0.000
Comercial / Institucional	0.006	0.013	0.000	0.000

Tipo de combustible / Sector	CH_4		N_2O	
	(kg/GJ)*	(lb/Millón Btu)	(kg/GJ)	(lb/Millón Btu)
Residencial	0.006	0.013	0.000	0.000
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.006	0.013	0.000	0.000
Petróleo				
Generación de energía	0.003	0.007	0.001	0.001
Manufactura y construcción	0.002	0.005	0.001	0.001
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.001
Residencial	0.011	0.024	0.001	0.001
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.011	0.024	0.001	0.001
Madera y pulpa de madera				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010
Carbón activado (Charcoal)				
Generación de energía	0.211	0.489	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.211	0.489	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.211	0.489	0.001	0.002
Residencial	0.211	0.489	0.001	0.002
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.211	0.489	0.001	0.002
Otros, biomasa y desechos				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010

* Al convertir unidades, puede ser necesario incrementar las cifras significativas para mantener la precisión del cálculo

Recuadro 24. Densidades para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Combustibles basados en el carbón								
Carbón de antracita								
Carbón bituminoso Carbón sub-bituminoso								
Carbón de lignito								
Carbón de coque								

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Combustible patentado								
BKB								
Combustibles basados en el gas natural[c]								
Gas natural	0.6-0.9	0.7			0.037-0.055	0.043		
Gas natural seco	0.6-0.9	0.7			0.037-0.056	0.043		
Metano	-	0.67			-	0.042		
Etano	-	1.3			-	0.079		
Propano	-	1.9			-	0.12		
Butano	-	2.5			-	0.16		
Isobutano	-	2.5			-	0.16		
n-Butano	-	2.5			-	0.16		
Líquidos del gas natural			0.42-0.54	0.47			3.5-4.5	3.9
Combustibles basados en el petróleo								
Petróleo crudo			0.7-0.9	0.8			5.8-7.5	6.7
Gasolina de motor/petrol			0.73-0.76	0.74			6.1-6.3	6.2
Gasolina de aviación			0.7-0.72	0.71			5.8-6.0	5.9
Destilados			0.82-0.95	0.84			6.8-7.9	7.0
Combustóleo No.1			0.82-0.85	0.84			6.8-7.1	7.0
Combustóleo No.2			0.82-0.85	0.85			6.8-7.1	7.1
Combustóleo No.4			0.91-0.95	0.93			7.6-7.9	7.8
Destilados residuales			0.93-1.03	0.94			7.8-8.6	7.8
Combustóleo No.5			0.93-0.95	0.94			7.8-7.9	7.8
Combustóleo No.6			0.89-1.01	0.94			7.4-8.5	7.8
Keroseno para jet			0.76-0.83	0.79			6.3-6.9	6.6
Keroseno (otro)			0.79-0.82	0.80			6.6-6.8	6.7
Coque de petróleo								
Gas LP			0.53-0.55	0.54			4.5-4.6	4.5
Nafta			0.75-0.82	0.77			6.3-6.8	6.4
Asfalto/bitumen								
Pitch								
Lubricantes			0.8-1.1	1.0			6.7-9.2	8.3
Ceras								
Shale oil (liquid)			0.96-1.00	1.0			8.0-8.3	8.3
Oil shale								
Otros combustibles								
Peat[b]								
Plásticos de desperdicio								
Alquitrán								

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Combustible derivado de llantas								
biomasa								
Madera (seca)								
Madera (húmeda) Fuelwood (approx. 20% humedad)								
Licor negro								
Gas de vertedero[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.075	0.056		
Biogás de tratamiento de aguas[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.076	0.056		
Biodiesel			0.96-1.00	0.85			6.9-7.2	7.0
Turpentina			-	0.87			-	7.2
Aceites vegetales			0.96-1.00	0.90			7.4-7.5	7.5

a Los valores de densidad son muy sensibles a los cambios en la temperatura y presión. Los valores mostrados son a temperatura ambiente y presión atmosférica estándar
b Seco a menos que se mencione lo contrario
c A temperatura ambiente y presión atmosférica estándar

La SEMARNAT utiliza los factores del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero. Para otros contaminantes se puede recurrir al AP42 Sección I "External combustión sources" y en la sección III "Stationary internal combustión sources". El compilado de factores de emisión del WebFIRE incluye a todos presentes en el AP42 y otros usados en donde se pueden consultar de forma rápida.

Emisión de dioxinas y Furanos (PNUMA)

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), división de Tecnología, Industria y Economía dentro del marco del Programa Interinstitucional para el manejo adecuado de los productos químicos (IOMC que es un acuerdo de colaboración entre el PNUMA, OIT, FAO, OMS, ONUDI, UNITAR y OCDE), publicó en diciembre del año 2005, el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos que muestra los resultados de estudios realizados para identificar y cuantificar la emisión de dioxinas y furanos en la industria mediante herramientas de cálculo como factores de emisión, mismos que se muestran a continuación (PNUMA, 2005).

Nota importante de las Naciones Unidas sobre la información presentada: Con el fin de evitar errores en el uso de esta información, es necesario que los usuarios lean y comprendan el documento fuente (PNUMA, 2005), antes de utilizar la información de factores de emisión presentada en el mismo.

Recuadro 25. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de incineración de desechos. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
								Residuo	
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Cen. vol.	Cen. dep
1			**Incineración de desechos**						
	a		**Incineración de desechos sólidos municipales**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	3,500		NA	NA	0	75
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	500	15
		3	Combustión controlada, buen SCCA	30		NA	NA	200	7
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.5		NA	NA	15	1.5
	b		**Incineración de desechos peligrosos**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	35,000		NA	NA	9,000	
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	900	
		3	Combustión controlada, buen SCCA	10		NA	NA	450	
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.75		NA	NA	30	
	c		**Incineración de desechos médicos**						
		1	combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	40,000		NA	NA		200
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	3,000		NA	NA		20
		3	Combustión controlada en lotes, buen SCCA	525		NA	NA	920	
		4	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	d		**Incineración de agregados ligeros**						
		1	Combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	1,000		NA	NA	ND	ND
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	50		NA	NA		
		3	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	e		**Incineración de lodos de alcantarilla**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	50		NA	NA	23	

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
								Residuo	
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Cen. vol.	Cen. dep
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	4		NA	NA	0.5	
		3	Estado del arte, SCCA completo	0.4		NA	NA	0.5	
	f		**Incineración de desechos de madera y de biomasa**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	100		NA	NA	1,000	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	10		NA	NA	10	
		3	Estado del arte, SCCA completo	1		NA	NA	0.2	
	g		**Combustión de carcasas de animales**						
		1	Hornos antiguos, por lotes, en lotes, sin/escaso SCCA	500		NA	NA		
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	50		NA	NA		
		3	Estado del arte, SCCA completo	5		NA	NA		

Recuadro 26. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de metales ferrosos y no ferrosos (incluye tratamientos superficiales en inmersiones calientes). Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
2			**Producción de metales ferrosos y no ferrosos**					
	a		**Sinterización de hierro**					
		1	Alto reciclado de desechos, incl. materiales contaminados por aceite	20	ND	ND	ND	0.003
		2	Escaza utilización de desechos, planta bien controlada	5	ND	ND	ND	0.003
		3	Alta tecnología, reducción de emisiones	0.3	ND	ND	ND	0.003
	b		**Producción de coque**					
		1	Sin limpieza del gas	3	0.06	ND	ND	ND
		2	SCCA con postcombustión/retención del polvo	0.3	0.06	ND	ND	ND
	c		**Plantas de producción de hierro y acero y fundiciones**					
			Plantas de hierro y acero					

Cat.	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		1	Chatarra sucia, pre tratamiento de la chatarra, controles limitados	10	ND	ND	NA	15
		2	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión y filtro de tela	3	ND	ND	NA	15
		3	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión, hornos BOF, EAF	0.1	ND	ND	NA	1.5
		4	Altos hornos con SCCA	0.01	ND	ND	NA	ND
			Fundiciones					
		1	Cubilote de aire frío o tambor rotatorio sin SCCA	10	ND	ND	ND	ND
		2	Tambor rotatorio, filtro de tela	4.3	ND	ND	NA	0.2
		3	Cubilote de aire frío, filtro de tela	1	ND	ND	NA	8
		4	Cubilote de aire caliente u horno de inducción, filtro de tela (fundería)	0.03	ND	ND	NA	0.5
			Plantas de galvanizado por inmersión en caliente					
		1	Instalaciones sin SCCA	0.06	NA	NA	NA	ND
		2	Instalaciones sin etapa de desengrasado, buen SCCA	0.05	NA	NA	NA	2,000
		3	Instalaciones con etapa de desengrasado, buen SCCA	0.02	NA	NA	NA	1,000
	d		**Producción de cobre**					
		1	Sec. Cu - tecnología básica	800	ND	ND	ND	630
		2	Sec. Cu - bien controlada	50	ND	ND	ND	630
		3	Sec. Cu - control óptimo de PCDD/PCDF	5	ND	ND	ND	300
		4	Fundición y moldeado de Cu/aleaciones de Cu	0.03	ND	NA	NA	ND
		5	Cu primario, bien controlado, con alimentación de materiales secundarios	0.01	ND	NA	NA	ND
		6	Fundición primaria de cobre sin alimentación de materiales secundarios	ND	ND	NA	NA	NA
	e		**Producción de aluminio**					
		1	Procesamiento de chatarra de Al, tratamiento mínimo de material de entrada y simple retención del polvo	150	ND	NA	NA	200

Cat.	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		2	Tratamiento la chatarra bien controlado, buen SCCA	35	ND	NA	NA	400
		3	Tratamiento la chatarra bien controlado, filtro de manga, inyección de cal	5	ND	NA	NA	100
		4	Proceso optimizado para el abatimiento de PCDD/PCDF	1	ND	NA	NA	100
		5	Secado de virutas, raspaduras (plantas simples)	5	ND	NA	NA	NA
		6	Desengrasado térmico, horno rotativo, postcombustión, filtro de manga	0.3	NA	NA	NA	NA
		7	Plantas de aluminio primario puro	ND	NA	NA	NA	ND
	f		**Producción de plomo**					
		1	Producción de Pb a partir de chatarra separadores de batería de PVC	80	ND	NA	NA	ND
		2	Producción de plomo a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 algún SCCA	8	ND	NA	NA	5
		3	Producción de Pb a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 en hornos modernos, con depurador	0.5	ND	NA	NA	ND
		4	Producción de plomo primario	0.3	ND	NA	NA	ND
	g		**Producción de zinc**					
		1	Horno sin ningún control de polvo	1,000	ND	NA	NA	ND
		2	Hornos de briquetado en caliente/rotativos, control básico	100	ND	NA	NA	ND
		3	Controles de contaminación completos,	5	ND	NA	NA	ND
		4	Fusión del zinc	0.3	ND	NA	NA	ND
		5	Producción de zinc primario	ND	ND	NA	NA	ND
	h		**Producción de bronce y latón**					
		1	Eliminación térmica de aceites de las virutas	2.5	NA	NA	NA	NA
		2	Hornos de fundición simples	10		NA	NA	ND
		3	Chatarra mezclada, hornos de inducción, filtros de tela	3.5	ND	NA	NA	125

Cat.	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		4	Equipos sofisticados, como hornos de inducción con SCCA	0.1	ND	NA	NA	ND
	l		**Producción de magnesio**					
		1	Producción mediante termo tratamiento de MgO/C en Cl_2; sin tratamiento del efluente, deficiente S CCA	250	9,000	NA	ND	0
		2	Producción mediante de MgO/C en Cl_2, control completa de la contaminación	50	24	NA	ND	9,000
		3	Proceso de reducción térmica	3	ND	NA	NA	ND
	j		**Producción térmica de metales no ferrosos (ej. Ni)**					
		1	Chatarra contaminada, simple o ningún SCCA	100	ND	ND	ND	ND
		2	Chatarra limpia, buen SCCA	2	ND	ND	ND	ND
	l		**Trituradora (p.ej. automóviles)**					
		1	Plantas de desguaces de metales	0.2	NA	NA	ND	ND
	m		**Recuperación térmica de cobre de cables**					
		1	Quema de cables a cielo abierto	5,000	ND	ND	ND	ND
		2	Horno básico con postcombustión y depurador húmedo	40	ND	NA	ND	ND
		3	Quema de motores eléctricos y zapatas de freno, etc.; dotado de postcombustión	3.3	ND	NA	ND	ND

Recuadro 27. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de energía y calefacción. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/TJ)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
3			**Generación de energía y calefacción**					
	a		**Centrales eléctricas de combustibles fósiles**					
		1	Calderas de energía que queman conjuntamente desechos/ combustible fósil	35	ND	NA	NA	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/TJ)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		2	Calderas de energía que queman carbón	10	ND	NA	NA	14
		3	Calderas de energía que queman aceite pesado	2.5	ND	NA	NA	ND
		4	Plantas de generación de energía que queman esquisto bituminoso	1.5	ND	NA	NA	ND
		5	Calderas de energía que queman aceite ligero/ gas natural	0.5	ND	NA	NA	ND
	b		**Centrales eléctricas de biomasa**					
		1	Calderas alimentadas por biomasa (ex. madera)	500	ND	NA	NA	ND
		2	Calderas alimentadas por madera limpia	50	ND	NA	NA	15
	c		**Combustión de gas proveniente de rellenos sanitarios, biogás**					
		1	Calderas que queman gas de relleno/biogás, motores/turbinas/antorchas, quema con llama	8	ND	NA	NA	NA
	d		**Combustión de biomasa para uso doméstico (calefacción, cocina)**				ng EQT/kg cenizas	
		1	Estufas alimentadas por madera contaminada/ biomasa	1,500	ND	NA	NA	1,000
		2	Estufas alimentadas por madera virgen/biomasa	100	ND	NA	NA	10
	e		**Calefacción doméstica-combustibles fósiles**					ng EQT/kg cenizas
		1	Estufas que queman carbón con alto contenido de cloro	15,000	ND	NA	NA	30,000
		1	Estufas que queman carbón	100	ND	NA	NA	5,000
		2	Estufas que queman petróleo	10	ND	NA	NA	NA
		3	Estufas que queman gas natural	1.5	ND	NA	NA	NA

Recuadro 28. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
4			**Producción de productos minerales**					
	a		**Hornos de cemento**					
		1	Hornos de ejosa vertical	5	NA	NA	ND	ND
		2	Hornos antiguos húmedos, temperatura del PES>300 °C	5	NA	ND	ND	NA

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		3	Hornos húmedos, temperatura PES/FT de 200 °C a 300ºC	0.6	NA	ND	ND	NA
		4	Hornos húmedos, temperatura de PES/FT <200ºC y todos los tipos de hornos secos con pre calcinador/pre calentador, temperatura <200ºC	0.05	NA	ND	ND	NA
	b		**Cal**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	10	ND	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.07	ND	ND	ND	ND
	c		**Ladrillos**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	d		**Vidrio**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.015	NA	ND	ND	ND
	e		**Cerámica**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	f		**Mezclado de asfalto**					
		1	Planta de mezclado sin depuración de gases	0.07	NA	ND	ND	ND
		2	Planta de mezclado con filtro de tela, depurador húmedo	0.007	NA	ND	ND	0.06
	g		**Procesamiento de esquistos bituminosos**					
		1	Fraccionamiento térmico	ND	ND	ND	ND	ND
		2	Pirolisis de esquistos bituminosos	0.003	NA	ND	0.07	2

Recuadro 29. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
5			**Transportes**					
	a		**Motores de 4 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	2.2	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	0.1	NA	NA	NA	NA

		3	Combustible sin plomo, con catalizador	0.00	NA	NA	NA	NA
	b		**Motores de 2 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	3.5	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	2.5	NA	NA	NA	NA
	c		**Motores diesel**					
		1	Motores diesel	0.1	NA	NA	NA	ND
	d		**Motores de aceite pesado**					
		1	Todos los tipos	4	NA	NA	NA	ND

Recuadro 30. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de combustión a cielo abierto. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
6			**Procesos de combustión a cielo abierto**					
	a		**Quemas/fuegos de biomasa**					
		1	Incendios forestales	5	ND	4	NA	ND
		2	Incendios de praderas y brezos	5	ND	4	NA	ND
		3	Quema de residuos agrícolas (en el campo), impactados, en condiciones deficientes de combustión	30	ND	10	NA	ND
		4	Quema de residuos agrícolas (en el campo), no impactados	0.5	ND	10	NA	ND
	b		**Incendios, quema de desechos, incendios de vertederos, incendios industriales, incendios accidentales**					
		1	Incendios de vertederos	1,000	ND	600	NA	600
		2	Incendios accidentales de viviendas, fábricas	400	ND	400	NA	400
		3	Quema no controlada de desechos domésticos	300	ND	600	NA	600
		4	Incendios accidentales de vehículos (por vehículo)	94	ND	18	NA	18
		5	Quema de madera a cielo abierto (construcción/demolición)	60	ND	10	NA	10

Recuadro 31. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
7			**Producción de químicos y bienes de consumo**					
	a		**Fábricas de pasta y papel***					
			Calderas (per tonelada de pulpa))					
		1	Calderas de licor negro, quema de lodos y madera	0.07				NA
		2	Calderas de cortezas solamente	0.2				50
			Descargas acuosas y productos					
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibras no madera, impactadas		ND		30	ND
		2	Proceso kraft, antigua tecnología (Cl2)		4.5		8	4.5
		3	Proceso kraft, tecnología mixta		1		3	1.5
		4	Papeles/pastas al sulfito, antigua tecnología		ND		1	ND
		5	Proceso kraft, moderna tecnología (ClO_2)		0.06		0.5	0.2
		6	Papel al sulfito, nueva tecnología (ClO2, TLC)		ND		0.1	ND
		7	Pasta reciclada		ND		1	ND
		8	Papeles reciclados provenientes de desechos de papel contaminados		ND		10	
		9	Papeles/pulpas recicladas de papeles modernos		ND		3	ND
	b		**Industria química**					
			Pentaclorofenol (PCP)					
		1	Producción europea/americana (cloración de fenol con Cl_2)				2,000,000	
		2	Producción china (termólisis de HCH)				800,000	
		3	PCP-Na				500	
			Bifenilos policlorados (BPC)					
		1	Poco clorado, como Clophen A30, Aroclor 1242				15,000	
		2	Clorado medio, como Clophen A40, Aroclor 1248				70,000	
		3	Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254				300,000	
		4	Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260				1,500,000	
			Plaguicidas clorados					
		1	Acido, 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), puro				7,000	
		2	2,4,6-triclorofenol (2,4,6-PCPh)				700	
		3	Dichlorprop				1,000	
		4	Acético, 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)				700	
		5	Eter, 2,4,6-trichlorofenil-4'-nitrofenilo (CNP = cloronitrofen)					
			Antiguo tecnología				300,000	
			Nueva tecnología				400	
			Cloroanilo					

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		1	*p*-cloroanilo por cloración de fenol				400,000	
		2	*p*-cloroanilo por hidroquinona				100	
		3	Colorantes con base de cloroanilo (antiguo proceso, clase 1)				1,200	
		4	*o*-cloroanilo por cloración de fenol				60,000	
			Clorobencenos					
		1	p-diclorobencenos	ND	NA	NA	39	ND
		2	o-diclorobencenos	ND	NA	NA	0	ND
		3	1,2,4-Triclorobenceno	ND	NA	MA	0	3,000
			Producción de cloro alcali					
			Producción de cloro alcali usando ánodos de grafito	NA	NA	NA	NA	1,000
			ECD/VCM/PVC					
		1	Antigua tecnología, EDC/VCM/PVC		1	NA		ND
		2	Plantas modernas, EDC/VCM/PVC	0.4	0.5	NA	0.03	10
		3	Plantas modernas, PVC solamente	0.0003	0.03	NA	0.1	0.2
	c		**Industria de petróleo**					
		1	Todos tipos (antorchas) (µg EQT/TJ)**	8	NA	NA	NA	ND
	d		**Plantas textiles**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	100	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	0.1	ND
	e		**Plantas de cuero**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	1,000	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	10	ND

*Los factores de emisión se refieren a toneladas de pulpa secadas por aire (tSA)
*expresado en TJ. El factor de emisión en base al volúmen de gas quemado, es de 0,0003 µg TEQ/m³

Recuadro 32. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo (complemento). Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categoría	Vía posible de liberación (µg EQT/t)	
				Agua (pg EQT/L)	Residuo (µg EQT/t lodos)
7	a		Industria de pulpa y papel		
			Liberaciones al agua		
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibra distinta de madera, tratamiento con PCP	300	ND
		2	Proceso Kraft, tecnología antigua (Cl_2)	70	100
		3	Tecnología mixta (TLC pero parcialmente Cl_2 en la primer etapa)	15	30
		4	Papeles al sulfito, tecnología antigua (libre de cloro)	2	ND
		5	Proceso Kraft, tecnología moderna (ClO_2)		10

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categoría	Vía posible de liberación (µg EQT/t)	
				Agua (pg EQT/L)	Residuo (µg EQT/t lodos)
		6	Papeles al Sulfito, nueva tecnología (ClO_2,TLC)		ND
		7	Pasta termo mecánica		
		8	Papel reciclado de desecho de papel contaminado*	30	30
		9	Papel reciclado de papeles modernos	ND	ND

Recuadro 33. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de varios tipos. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat	Subcat	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
8			**Varios**					
	a		**Secado de biomasa**					
		1	Madera limpia	0.007	NA	ND	0.1	ND
		2	Forraje verde	0.1	NA	ND	0.1	ND
		3	Biomasa tratada con PCP o de otra manera	10	NA	ND	0.5	ND
	b		**Crematorios**					
		1	Sin control (por cremación)	90	NA	ND	NA	NA
		2	Control intermedio (por cremación)	10	NA	ND	NA	2.5
		3	Control óptimo (por cremación)	0.4	NA	ND	NA	2.5
	c		**Ahumaderos**					
		1	Combustión de madera tratada combinada de desechos	50	NA	ND	ND	2,000
		2	Combustible limpio, sin postcombustión	6	NA	ND	ND	20
		3	Combustible limpio, con postcombustión	0.6	NA	ND	ND	20
	d		**Residuos de limpieza en seco**					
		1	Textiles pesados, tratados con PCP, etc.	NA	NA	NA	NA	3,000
		2	Textiles normales	NA	NA	NA	NA	50
	e		**Consumo de tabaco**					
		1	Cigarros puros (por unidad)	0.3	NA	NA	NA	NA
		2	Cigarrillos (por unidad)	0.1	NA	NA	NA	NA

Recuadro 34. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de disposición final. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
9			**Manejo de desechos**		µg TEQ/m³			µg TEQ/m³
	a		**Lixiviado de rellenos**					
		1	Desechos peligrosos*	NA	0.2	NA	NA	50
		2	Desechos non peligrosos*	NA	0.03	NA	NA	6
	b		**Desagües de cloacas y tratamiento**					
		1	Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA				
			Sin evacuación de lodo	NA	0.005	NA	NA	1,000
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	1,000
		2	Ambiento urbano					
			Sin evacuación de lodo	NA	0.002	NA	NA	100
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	100
		3	Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	10
	c		**Vertido al agua**					
			Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA	0.005	NA	NA	NA
			Ambiento urbano	NA	0.0002	NA	NA	NA
			Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	NA
	d		**Compostado**					
		1	Todas las fracciones orgánicas	NA	NA	NA	100	NA
		2	Desechos de jardín, cocina	NA	NA	NA	15	NA
		3	Materiales verdes; ambientes no impactados	NA	NA	NA	5	NA
	e		**Eliminación de desechos de aceites**					

*Sin remoción de lodos. Los lodos que se pierden en el sistema de canales o se remueven tienen que ser estimados. No hay una formula general para esta estimación.

Recuadro 35. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos generados en puntos calientes en la industria. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Producto (µg EQT/t)
10			**Identificación de puntos calientes**	
	a		**Sitios de producción de sustancias orgánicas cloradas**	
		1	Clorofenoles y derivados de PCB	
		2	Otras sustancias orgánicas cloradas	
	b		**Lugares de producción de cloro**	
		1	Con electrodos de grafito	
		2	Sin electrodos de grafito	
	c		**Preparación de fenoles/plaguicidas clorados**	
	d		**Lugares de aplicación de plaguicidas contaminados por dioxina**	
	e		**Fabricación de madera**	

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Producto (µg EQT/t)
		1	Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	
		2	Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	
	f		**Fabricación de madera**	
			Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	15,000
			Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	70,000
			Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254	300,000
			Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260	1,500,000
		1	Con derrames	
		2	Sin derrames	
	g		**Vertidos de desechos/residuos de categorías 1-9**	
	h		**Lugares de accidentes importantes**	
	i		**Dragado de sedimentos**	

DESARROLLO DE FACTORES DE EMISIÓN

PROTOCOLO GENERAL

Un factor de emisión es una herramienta para estimar la emisión de contaminantes al medio ambiente, generados durante un proceso productivo o actividad. Este factor, usualmente un número, relaciona una cierta cantidad de uno o más contaminantes liberados al medio ambiente con otro valor que a su vez se involucra un aspecto del proceso productivo o actividad realizada. En muchos casos, los usuarios de estos factores asumen que estos factores son un promedio de emisiones a largo plazo de las instalaciones o puntos de emisión de alguna categoría.

Para ciertas actividades, las emisiones se estiman a partir de ecuaciones empíricas. En el caso típico, éstas relacionan variables independientes de la fuente a sus emisiones. Dependiendo del criterio del usuario, estas herramientas pueden ser clasificadas como factores de emisión o no, la USEPA por ejemplo si los clasifica como tales aunque son relativamente pocos comparados con los primeros pues requieren de una mayor inversión y tiempo, por lo que sus resultados deben de valer la pena al estimar emisiones, cosa que no siempre se consigue. Otras herramientas de estimación tienen una mayor precisión y exactitud en la estimación de emisiones son los balances de materia y energía, consideraciones de ingeniería y modelos matemáticos generalmente aplicados a un programa de cálculo, estas herramientas en algunos casos, pueden simplificar su contenido hasta generar factores de emisión como los antes descritos, haciendo la estimación más simple y manteniendo un nivel de exactitud y precisión aceptables o incluso buenos.

Puesto que la generación de factores de emisión es una tarea que no puede generarse sin la participación de las personas involucradas en el proceso o actividad que genera emisiones, como investigadores, diseñadores, constructores, operadores

entre otros. Las autoridades involucradas en la generación de políticas ambientales, (que también se relacionan con las económicas y sociales), alientan a dichas personas a participar. Todos pueden hacerlo (incluso deben hasta cierto punto), usualmente aquellos que operan los procesos o actividades generadoras, son los que más frecuentemente, en colaboración con alguna autoridad, generan estas herramientas por estar directamente en contacto con la fuente y lidiar con los diferentes aspectos de ella, entre ellos el ambiental (al menos lo mínimo pedido por las regulaciones ambientales actuales).

Para generar factores de emisión en una empresa, proceso o actividad que genera emisiones contaminantes, se tiene que hacer un esfuerzo que muchas veces está muy relacionado con el conocimiento y control del proceso productivo (generador de emisiones). El contar con un buen control y administración muchas veces hace más fácil es generar estos factores, a continuación se dan una serie de recomendaciones para que una empresa pueda contribuir con factores de emisión que mejoren la estimación de emisiones de contaminantes.

Política ambiental

Esta tarea consiste en fijar una política ambiental en la empresa que realiza el proceso o actividad generadora de emisiones, es decir, la empresa tiene que tomar una decisión sobre que tan importante es el aspecto ambiental es para ella y de qué forma va a empujarla (comunicación interna, asignación de responsabilidades, presupuestos, metas y objetivos, fechas límite, medición de avances) y manifestarla en hechos concretos (resultados cuantificables preferentemente).

Decisión

Para la generación de factores de emisión, muchas veces es necesario hacer un espacio en la política antes citada para la generación de herramientas de estimación de emisiones, en primera instancia para medir las propias y así poder detectar áreas de oportunidad y determinar medidas para mejorarlas. En segunda, para aportar la información generada y ayudar a la autoridad y a otras empresas para hacer estimaciones de emisión de contaminantes y/o mejorar las existentes.

Por lo general, las empresas de transformación (sector químico, metalúrgico, minero, petrolero entre otras) tienen actualmente una serie de políticas como la ambiental, la económica, de manejo de recursos, personal tecnología, entre muchas otras que se relacionan unas con otras, en donde se puede incluir este esfuerzo (si es que no se hace ya) o mejorarlo, por ejemplo para revisar los factores existentes, actualizarlos, publicarlos etc.

En algunas casos, el personal de investigación, ingeniería o algún otro, puede tener parte del trabajo hecho (incluso sin una política explicita de la compañía) por la naturaleza de sus responsabilidades, lo que hace que el trabajo más rápido, fácil y en ocasiones más barato.

Obtención de información

Ya que hay la decisión de hacer esta aportación, lo primero consiste en recolectar toda la información disponible al respecto, es decir, la información del proceso, de contaminantes que se puedan generar, los estudios que se han realizado (del proceso o actividad propia u otras similares), la información de instituciones dedicadas al medio ambiente (como la USEPA de los Estados Unidos de América, los documentos del NPI de Australia, los documentos BREF de la Unión Europea y generados (a partir de los BREF) por cada país (España y Alemania han desarrollado guías particulares para sus necesidades) entre otras (Canadá, Japón etc.).

Definición de un candidato para factor de emisión

A partir del análisis de la información, se determina que factores de emisión vale la pena generar. Esta decisión puede estar en función de los siguientes criterios:

1. De un área de oportunidad en las listas de factores de emisión existentes (USEPA, NPI, BREF, etc.) ya sea para generar uno no existente para el caso particular de la empresa o para mejorar actualizar algunos otros. Sobre todo para contaminantes regulados local, nacional o internacionalmente y/o particularmente agresivos para la salud humana y/o el medio ambiente en general.

2. Según la posibilidad de generar dados apropiados para el trabajo (o existencia de éstos), dependiendo de cuestiones técnicas.

3. Según los recursos económicos, humanos y tecnológicos estimados para la generación del trabajo.

Realización

Esta etapa depende de las previas y será en función a lo que se haya determinado, las actividades a realizar pueden ser desde la implementación de una bitácora de registro de emisiones clara y confiable con el posterior análisis matemático hasta la definición de un plan de muestreo, asignación de personal y recursos, contratación de expertos (particulares o con las autoridades correspondientes) y/o empresas para diversas tareas (equipo de muestreo adicional, laboratorios certificados).

Para validad, o incluso publicar el factor en algún documento oficial (como el AP42 de la USEPA), es importante tomar en cuenta los protocolos que el editor de dicho documento toma en cuenta para poder incluirlo y clasificarlo, la clasificación consiste en darle un valor de confianza o solidez para ser utilizado o no por un tercero y para poder, en algún momento, tener una idea o incluso un cálculo de la incertidumbre de los estimados de emisiones.

Nota: La validación de la forma de calcular o estimar emisiones es importante porque esta información es de interés para autoridades reguladoras de emisiones en todos los niveles y sirve para determinar políticas ambientales que buscan beneficiar a

todos, por lo que es sumamente recomendable que se tomen en cuenta disipaciones de estos organismos (SEMARNAT, USEPA, NPI, BREF etc.)

Análisis de datos

Ya que se han obtenido los dados, o en algunos casos, se ha implementado el sistema de obtención de ellos (como los monitoreos continuos en línea), ahora se tiene que elegir un protocolo adecuado para generar el factor de emisión, esta forma depende mucho del tipo de información generada, se pueden usar desde promedios aritméticos hasta ajustes de datos (regresiones polinomiales, logarítmicas, comparación de poblaciones etc.).

En el caso de que se esté haciendo un balance de materia y/o energía del proceso, los resultados de estos análisis sirven para poder afinar sus resultados, darles mayor solidez y en ocasiones a partir de estos balances, hacer factores de emisión.

Si se tiene algún algoritmo de cálculos de ingeniería o incluso un modelo matemático (implementado de alguna forma), los análisis sirven para comparar las predicciones hechas por estas herramientas con la realidad y afinar sus parámetros. En los últimos casos (balances, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos) por lo general el esfuerzo y costo del esfuerzo es mucho mayor al de solo generar factores de emisión, además la planeación de actividades suele ser considerablemente diferente (y algunas veces mucho más compleja) aunque se espera que los resultados sean notablemente más exactos y precisos.

En algunos casos, las herramientas muy precisas y exactas de estimación de emisiones no son más adecuadas que los factores de emisión para otras empresas que tienen procesos similares ya que requieren de más información, de un mayor conocimiento del proceso y muchas veces, aunque sean procesos similares, se tienen particularidades que el primer proceso (el que generó la herramienta) tiene o no respecto al segundo (el que tiene la empresa que quiere usar la herramienta), por lo que si del balance, cálculos de ingeniería o modelo matemático se pueden derivar factores de emisión más generales, la aportación a la comunidad es más útil.

Igual que en el caso anterior, es importante que el análisis de la información sea el adecuado para poder publicar el factor de emisión. Algunas instituciones como la EPA revisan los protocolos de análisis de datos (adecuados o aprobados) para publicar el factor de emisión y calificarlo.

Determinación de la herramienta (usualmente el valor del factor de emisión)

Ya con los análisis hechos adecuadamente se determina el valor del factor de emisión, se hace la clasificación (en el caso de la USPEA por lo pronto), se integra la documentación correspondiente de apoyo y de ser posible se compara con resultados de otros procesos similares.

Muchas veces, las instituciones ambientales (como la USEPA) toman los datos o “factores” (previamente escogidos) de distintas empresas o plantas con algún proceso o actividad similar para hacer un análisis más grande y determinar un factor más general. De ser el caso, este proceso se documenta también para hacerlo accesible al que requiera conocer como fue obtenido el factor de emisión en cuestión y determinar si es útil o no a sus intereses o al menos saber que tan confiable es.

Responsabilidad asociada al uso de factores de emisión generados por el usuario

Puesto que la generación de factores de emisión generados por la industria puede llegar a representar un conflicto de intereses al ser las emisiones de contaminantes (particularmente de algunos) un aspecto regulado y cuyo control y prevención puede implicar inversiones cuantiosas, es que se anima al industrial a ser responsable con su desarrollo y uso. También por este motivo es que instituciones como la USEPA tienen un sistema de reporte que documenta el desarrollo de estos factores de emisión para uso particular del que los creó (al menos) conocido como WebFIRE mediante el ERT (Electronic Reporting Tool). En México no existe todavía una estructura similar aunque si se le pide a la empresa que justifique con la SEMARNAT la estimación de sus emisiones y en este caso, la forma en que se desarrollo el factor de emisión propio.

En los Estados Unidos de América el mecanismo tiene un grado mayor de institucionalización y se describe brevemente ya que algo de su sistema se puede tomar como ejemplo (con las debidas proporciones y considerando las diferencias entre los dos países).

El ERT del WebFIRE es una aplicación hecha en Microsoft Access® hecha por la USEPA para ayudar a las empresas a planear y reportar los resultados de pruebas y monitoreos de emisiones (incluidos los enfocados a desarrollar factores de emisión). Esta aplicación reemplaza la planificación manual, la compilación de información y la elaboración del reporte, y las evaluaciones de calidad de los datos. Si es usado adecuadamente, el ERT también facilita la coordinación entre la empresa o instalación generadora de emisiones, el consultor o contratista encargado de las pruebas y la agencia de regulación (por ejemplo para cumplimiento y demostraciones) en la planificación y preparación de las pruebas de emisión. En la página de la USEPA están disponibles estas herramientas, que incluyen una versión en Microsoft Excel® del ERT y una lista de métodos de prueba de la USEPA.

El ERT documenta la siguiente información clave; parte de ella la requieren los métodos de prueba para fuentes (de contaminantes) estacionarios:

- Especificación del SCC (que es un código que describe su actividad industrial, Algunas empresas en México lo usan),
- Información del proceso sobre entradas de aire o venteos,
- Tasas de flujo durante la prueba,

- Descripciones de la fuente, unidad de proceso y sistemas de control asociados a la prueba,
- Fallos o anomalías de la operación del proceso durante la prueba,
- Diagrama de flujo del proceso,
- Lugares de muestreo,
- Métodos de prueba utilizados,
- Desviaciones hechas a partir de los métodos utilizados,
- Flujos de salida y concentraciones de contaminantes.

En el caso de México existen trámites que piden esta información para estudios de emisiones y hay empresas que los hacen que están debidamente capacitadas y acreditadas para apoyar a las generadoras (de emisiones). Sin embargo, para el asunto de generar factores de emisión todavía hay que trabajar y lo hecho por la USEPA puede servir de apoyo.

ANÁLISIS DE DATOS PARA LA GENERACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN

Una vez que se tiene la información de las pruebas de emisión, es necesario contar con una serie de herramientas para garantizar que la información sea filtrada y manejada adecuadamente con el fin de generar el factor de emisión deseado. A continuación se presentan varios protocolos usados por la USEPA para analizar la información generada (en corridas de prueba, operación normal etc.) y poderla manejar adecuadamente.

Procedimientos para manejar datos que están por debajo del límite inferior de detección de la prueba

En algunos casos, el resultado de las emisiones de un proceso o actividad, no es una tasa de emisión de algún contaminante, sino una determinación en la que el contaminante "objetivo" no se encuentra presente ni sobre el límite mínimo de detección (LMD) del método de laboratorio utilizado. El LMD es la concentración mínima de una sustancia que puede ser medida y reportada con un nivel de confianza (estadística) determinada de que se encuentra presente en una concentración mayor a cero. Cada método o análisis tiene un LMD según sus características. Para este tipo de análisis, el nivel de confianza pedido es del 99% (de ahí que la USEPA tenga una lista de métodos de prueba). En otras palabras, el LMD es la cantidad (o concentración) más pequeña de una sustancia que el método analítico puede distinguir de cero con el nivel de confianza especificado, de la lectura producida por una muestra "blanco" o muestra de control.

El LMD es un parámetro estadístico y no químico ni fisicoquímico. Un LMD puede variar de una sustancia a otra y de un proceso de muestreo y análisis a otro. La variabilidad se debe a los analistas involucrados en el proceso, los equipos, sustancias químicas y procedimientos de control y aseguramiento de calidad empleados. En cada corrida es importante que se conozca el LMD definido con el intervalo de confianza seleccionado para poder procesar adecuadamente los

resultados que están debajo de éste. Llamados DLD (debajo del límite de detección) para fines de este documento.

La USEPA ha desarrollado procedimientos específicos para los casos en donde algunos o todos los resultados recopilados de las pruebas o mediciones son DLD y posiblemente se incluyan en un juego de datos a usarse para desarrollar un factor de emisión. Estos son los siguientes.

Recuadro 36. Criterios usados por la USEPA para manejar colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión, que contienen datos por debajo del límite de detección de la prueba analítica usada. Con información de la USEPA

Tipo de colección de datos	Procedimientos para manejar los datos
En la colección de datos todos están DLD	No se determina un factor de emisión; Se reporta que el factor esta DLD y el valor del LMD se agrega a los comentarios
La colección de datos contiene algunos valores DLD. Si el total de valores, después de eliminar aquellos superfluos, es de10 o menos	El factor de emisión se calcula usando los valores por encima del límite de detección y usando ½ del LMD para cada valor DLD siempre y cuando el ½ del LMD es igual o menor al dato más alto de la colección. Cuando el ½ del LMD es mayor al valor más alto de la colección. El valor DLD es excluido
La colección de datos contiene datos DLD y después de eliminar aquellos superfluos, es de 11 o más.	Se excluyen del cálculo todos los valores DLD. Se toman en cuenta los demás

La USEPA considera que cada valor en una lista se integra como el promedio de al menos 3 corridas o tomas. Por lo que una colección de 10 valores o datos proviene de 30 muestras individuales. Esto es importante tomando en cuenta el teorema del límite central que dice a grandes rasgos que si se tienen 30 o más muestras individuales, la distribución de éstas se asemeja a una distribución normal (en caso de que esta distribución describa a la población) en cuyo caso las características estadísticas son fácilmente identificables y confiables.

El término “corrida” se refiere concretamente al tiempo requerido para recolectar la muestra y a la cantidad de contaminante emitido en ese tiempo. El término “prueba” se refiere al tiempo en el cual se realizan corridas separadas se realizan. (Generalmente son 3) así como al promedio aritmético del contaminante emitido en ese periodo de tiempo.

Procedimientos para determinar valores fuera de tendencia

Después de que una colección de datos se ha seleccionado para ser la base del desarrollo de factores de emisión y el análisis de valores DLD se ha realizado, es necesario hacer una serie de pruebas que identifiquen valores en la colección de datos que no se conforman o integran en la tendencia o patrón establecido por los otros considerados. (Llamados “outliners” en inglés) Varias de estas pruebas estadísticas están incorporadas al WebFIRE de la USEPA.

Los datos de emisiones por lo regular forman distribuciones logarítmicas normales, por lo tanto, es razonable suponer que las pruebas estadísticas para determinar valores fuera de patrón son las adecuadas para la mayoría de los casos y que las correspondientes colecciones de datos obtenidas forman distribuciones logarítmicas normales a las que se les pueden aplicar las siguientes pruebas.

La prueba Q de Dixon se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 3 a 6 intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales. La prueba de Grubbs se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 7 o más intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales.

La USEPA en su aplicación WebFIRE utiliza una alfa de “0.20” lo que quiere decir que está dispuesta a correr un riesgo del 20% de rechazar un valor válido. Para fines de generación de factores de emisión, la USEPA sugiere incluir todos los valores de corridas individuales (incluso aquellos considerados por otros como fuera de patrón si es que los valores aun son identificables) en el cálculo de los promedios de pruebas antes de aplicar la prueba de valores fuera de patrón.

De forma general, el WebFIRE de la USEPA aplica el siguiente algoritmo. Si se tienen 3 o menos valores, no se hace la prueba de valores fuera de patrón ya que el análisis estadístico no puede determinar valores fuera de patrón para una muestra tan pequeña. Si hay de 3 a 6 valores en la colección de datos candidata a evaluar un factor de emisión, se aplica la prueba de Q de Dixon para detectar los valores fuera de patrón. Si hay 7 o más datos para el análisis, se utiliza la prueba de Grubbs para identificar los valores fuera de patrón. Para aplicar las pruebas antes mencionadas, se requieren de colecciones de datos que tengan logaritmos naturales ya que éstos son los que se usan en los cálculos.

Prueba de Dixon

La ecuación básica de esta prueba estadística es la siguiente:

$$Q_{EXP} = \frac{X_2 - X_1}{X_N - X_1}$$

Donde la “Qexp” es el valor calculado a partir de la colección de datos experimentales. “N” es el número de valores que integran la colección de datos, arreglados en orden ascendente. “X1” es el primer valor en la colección (ordenada), “X2” es el segundo valor en la colección, “XN” es el último valor en la colección. (los valores Xi…n son en logaritmos naturales o base “e”).

El valor de cada Qexp se compara con la Qcrit que se encuentra en tablas de referencia para un nivel de confianza del 80% (para este caso, pues α=0.20) según el número de elementos o valores “N”. Si Qexp> Qcrit entonces el valor (que es el

logaritmo natural del promedio de 3 corridas por lo general) es considerado como fuera del patrón que el resto establece.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de datos y la prueba de Q de Dixon se repite hasta que ya no los haya o queden 3 datos. Cuando la colección de datos esté libre de estos valores, se puede proseguir con la generación del factor de emisión (el WebFIRE en este caso lo calcula, en muchos casos como un promedio de los dados que queden).

La prueba de Grubbs se define como:

$$G = \frac{MAX_1^N \left| Y_i - Y_{Avg} \right|}{s}$$

Donde "G" es el valor estadístico de la prueba, Yavg es el promedio aritmético de la colección de datos, Yi es el valor i de la prueba y "s" es la desviación estándar de la colección. Si la G obtenida con la colección de datos candidata a generar un factor de emisión es mayor que la calculada mediante la siguiente ecuación, entonces la hipótesis de existencia de valores fuera de patrón es aceptada (o la hipótesis de no existencia de valores fuera de patrón es rechazada):

$$G > \frac{(N-1)}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}{N-2+t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}}$$

Donde la t(α/(2N), N-2) representa el valor superior crítico de una distribución "t" con N-2 grados de libertad y un nivel de significancia de α/2N.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de valores y según el número de valores que queden se decide que hacer. Menos de 6 valores se aplica la prueba de Q de Dixon, 7 o más se repite la prueba hasta que no se encuentren valores fuera de patrón.

Desarrollo de factores de emisión y procedimientos de caracterización de la calidad de los datos a emplear

Dentro de procedimientos del WebFIRE de la USEPA para generar factores de emisión, está el determinar qué valores de los recolectados son los más adecuados para incluirse en el cálculo del factor de emisión y se basa en dos premisas:

1. Se prefieren datos de alta calidad sobre los de baja,
2. Se prefieren más datos sobre los menos.

Los conceptos anteriores se aplican y combinan con dos procedimientos estadísticos simples que derivan en el enfoque usado por el WebFIRE de la USEPA para asignar una calificación de calidad al factor de emisión derivado. Estas calificaciones (o

caracterizaciones) de la calidad indican que tan bien el factor de emisión generado representa el promedio de las emisiones de una actividad o proceso industrial particular. Los conceptos son los siguientes:

1. ITR (Individual Test Rating) Es un parámetro que indica la calidad de los reportes de las pruebas de emisiones de una fuente (que puede ser una empresa perteneciente a una actividad industrial contaminante o una chimenea de una sola empresa). El valor se asigna con base en el nivel de documentación disponible en el reporte de la prueba (de emisiones) entregada a la autoridad (en este caso la USEPA), el uso y apego a los métodos de referencia aplicables (de la USEPA) o en su defecto, al uso de otros métodos con presión y exactitud iguales o mejores a los anteriores (bien documentados), y a la operación (del proceso) y sistemas de control de emisiones en condiciones representativas. El valor del ITR va de 0 a 100 (peor a mejor).

   La evaluación de ITR se hace en dos partes, en la primera se revisa solamente que tan completa es la información mediante una lista de revisión, se asignan puntos cada aspecto pedido en el reporte (descripción de la locación de la prueba, descripción detallada de las condiciones de muestreo etc.) y el total de puntos obtenidos se divide entre el total posible y el resultado se multiplica por 0.75.

   Posteriormente, el estado revisa la información (la USEPA) y asigna puntos adicionales si la información es correcta, entendible y adecuada, o quita puntos si no lo es (contiene errores, está incompleta etc.). Al final se suman los puntos obtenidos (y sustraídos), se divide el resultado entre el total máximo posible y el resultado se multiplica por 0.25 y se suma a los primeros. Así la calificación máxima del ITR es de 100 puntos. En los documentos de la USEPA se pueden ver más detalles si es necesario, en este documento solo se explica el procesamiento con fines de tomar lo que sea aplicable en México para el desarrollo de factores de emisión.

2. CTR (Composite Test Rating) Es básicamente un promedio ponderado que sirve como indicador de calidad de los grupos de reportes de pruebas. En otras palabras, sirve para evaluar que tanto sirve un determinado grupo de datos para generar un factor de emisión que busca ser representativo de ellos (el grupo de datos puede ser la serie de valores como FE de distintas plantas (industrias) de una actividad industrial determinada (SCC).

3. FQI (Factor Quality Index) Es un indicador numérico que indica que tan bueno es un dato (en este caso puede ser un FE obtenido en alguna fuente) para representar a toda la población. Este factor se puede comparar al error estándar del promedio (s/(N)1/2) que básicamente indica el nivel de confianza que se puede esperar al estimar un promedio (en este caso un dato, un FE de una fuente en particular) de una serie de muestras obtenidas de una población. Entre más pequeño sea el valor del error estándar, el promedio será más representativo de esa colección de muestras y por ende de la población (suponiendo que fueron adecuadamente tomadas, evaluadas etc.). Para el caso del FQI el valor mínimo

asociado con las pruebas de emisiones (que lo generan) indica que dichas fuentes son las más adecuadas para derivar un factor de más calidad, con mayor precisión y exactitud para representar a las fuentes que operan en condiciones representativas. La forma de disminuir el FQI es mediante el aumento de la calidad de las pruebas aportadas y mediante el aumento del número de éstas.

4. Nivel de calidad de factores de emisión. Es un criterio de la USEPA que se asigna a partir de los cálculos anteriores para discriminar los resultados. Se tienen 3 áreas que son:

   - Altamente representativo, se asigna a los factores con el valor del FQI más bajo,
   - Moderadamente representativo, se asigna a los factores con valores de FQI intermedios,
   - Pobremente representativo se asigna a factores con los valores más altos del FQ.

5. Criterio de límites. Se refiere a las condiciones específicas para determinar hasta qué punto se le asigna un criterio de calidad a un factor de emisión. Según la experiencia de la USEPA al generar factores de emisión, las siguientes ecuaciones determinan los límites de las zonas de calidad de los factores de emisión.

   Recuadro 37. Resumen de las ecuaciones que determinan las fronteras entre los diferentes niveles de calidad de los FE analizados con poblaciones de más de 15 fuentes y con 15 o menos. Tomada de la USEPA

Número de fuentes…	**Ecuaciones de frontera entre diferentes niveles de calidad**	
	Frontera entre pobre y moderadamente representativo	**Frontera entre moderada y altamente representativo**
Más de 15	FQI=0.5774 $N=30{,}000CTR^{-2}$	FQI=0.3015 $N=11{,}000CTR^{-2}$
15 o menos	FQI=1.0 $N=30{,}000CTR^{-2}$	FQI=0.5774 $N=30{,}000CTR^{-2}$

El criterio es permitir el desarrollo de factores de emisión altamente representativos mediante pruebas muy bien documentadas, soportadas y verdaderamente representativas sin tener que cargar con un número excesivo de ellas.

Procedimiento

Los siguientes pasos resumen el cálculo específico y el proceso de caracterización de la información, llevados a cabo por la USEPA a través de WebFIRE para calcular o revisar un factor de emisión.

- Se agrupan las colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión por contaminante, actividad industrial (SCC) y tipo de dispositivo de control de

emisiones. Los siguientes pasos se realizan por estos grupos (contaminante/SCC/Sistema de control).

- La colección de datos se somete al análisis de DLD y posteriormente al de valores fuera de patrón (outliners).
- La colección de datos se ordena en orden descendente por ITR como criterio primario y por valor como criterio secundario.
- Se calcula el CTR de cada combinación de datos potencialmente a incluir en el cálculo del factor de emisión. Por ejemplo, si la lista tiene 20 elementos (pruebas, valores medios provenientes de distintas empresas de la misma actividad industrial etc.) se calculan 19 CTR, empezando con los dos primeros datos, luego con los siguientes 3, luego con los siguientes 4, hasta incluir los 20. (el CTR del primero se puede hacer aunque no tiene mucho sentido para este análisis). La forma de calcular cada CTR es la siguiente:

$$CTR_n = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{ITR_i}\right)^2}{N}\right]^{-0.5}$$

Donde CRT es el “Composite Test Rating” que asigna un valor de calidad al conjunto de datos analizados para ser usados en la generación de un factor de emisión. ITR es el “Individual Test Rating” que dice que tan bien documentado y soportado esta cada valor utilizado (que tan bueno es cada dato aportado por cada empresa del mismo SCC para el mismo contaminante) y “N” es el número de datos (“FE” individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado (se ve claramente en la lista de elementos ordenados, el elemento de ITR mayor tiene una N de 1, el segundo de 2 etc.).

- Ahora se calcula el FQI con cada CTR calculado previamente, esto indica que tan bueno es esa colección de datos para generar un FE mejor. La ecuación es la siguiente:

$$\mathrm{FQI} = \frac{100}{(\mathrm{CTR})\mathrm{N}^{1/2}}$$

Donde el CTR es el “Composite Test Rating” asociado a la lista conformada desde el elemento 1 (el de mayor ITR) hasta el correspondiente a ese CTR analizado. La “N” es el número de datos (“FE” individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado.

- El factor de emisión se calcula tomando en cuenta todos los datos que sirvieron para calcular el FQI más bajo. Esto incluye a todos aquellos datos con el ITR mayor al punto donde se obtuvo el FQI más bajo, que se localiza (de existir) antes de aquel (punto o dato) en donde FQI se incrementa de nuevo. Los valores que están ubicados posteriormente a esta inflexión no se toman en cuenta en el cálculo del factor de emisión. La USEPA tiene distinción entre

colecciones de datos de 16 o más y 15 o menos ya que en la clasificación de actividades industriales (emisoras de contaminantes) existen algunas que tienen 15 o menos empresas que generan contaminantes.

Nota: Estos procedimientos estadísticos se pueden aplicar a distintos niveles, la USEPA los usa para obtener factores de emisión a partir de valores promedio (FE "locales" o particulares de una planta o empresa) de actividades industriales del mismo SCC, contaminante y sistema de control.

Procedimiento estadístico para determinar combinaciones de datos validas

Al hacer factores de emisión con frecuencia, se hace necesario revisar periódicamente los ya existentes para corregirlos o mejorarlos (si es necesario). Para ello es necesario determinar si una nueva colección de datos puede ser combinada con otra ya existente. Los procedimientos estadísticos aplicables se deben usar con cautela y estudiando caso por caso, principalmente para determinar con claridad si la nueva colección de datos corresponde al mismo tipo de emisiones, con las mismas unidades, controles, proceso productivo y condiciones de operación que la colección previa. Los procedimientos estadísticos por si solos no pueden hacer esta diferenciación que es crucial para obtener factores de emisión de calidad.

Cuando se determina que una colección de datos puede integrarse a otra, entonces ambas se integran para formar una colección mayor conocida como "pool". Los valores contenidos en un pool son preferidos sobre los individuales (de una sola colección de datos) ya que son más adecuados para estimar la varianza de la población original. En algunos casos un valor simple (como el promedio de una prueba de emisiones) se compara con otros valores. Bajo estas circunstancias, el valor simple debe de ajustarse a múltiples valores para tener suficientes datos para calcular la varianza.

La forma más simple de determinar si una colección nueva puede combinarse con una previa es mediante una prueba de "t de student". Siempre y cuando se haya determinado que las listas tienen las características adecuadas para ser combinadas. El procedimiento seguido por la USEPA es el siguiente.

- Conseguir toda la información de las pruebas de emisión, de ser posible, obtener los valores de las pruebas de las corridas individuales, no solo de la prueba (que usualmente es el promedio de 3 corridas diferentes) y usar los valores de las corridas para hacer la prueba. Si solo se tiene el valor de la prueba, este valor se usa 3 veces para representar el valor de cada corrida.

- Se hace la hipótesis nula (los promedios de las dos colecciones de datos son iguales) y la alterna (los promedios de las dos colecciones no son iguales).

- Se hace la prueba de la t de Student a las dos colecciones asumiendo varianzas diferentes. Para ello se busca la “tcrítica” con un valor de 0.2 de significancia (20% de riesgo de no incluir un dato válido) y según el numero de grados de libertad (número de valores o elementos de cada colección menos 1). Si el resultado de la prueba es mayor al valor crítico, se asume que las dos colecciones no tienen promedios iguales y por lo tanto no deben ser combinadas. En caso contrario (tprueba<=tcrítica) entonces si se pueden combinar.

- Al formar la nueva colección de datos combinados (llamada ahora “pool”) se pueden hacer los análisis de valores DLD y de valores fuera de patrón para prepararla para procesos posteriores.

ANEXO III

RESUMEN DE LA GENERACIÓN DE CONTAMINANTES EN EL SECTOR DEL CEMENTO, CAL Y YESO

De la recopilación de información de procesos y operaciones conexas utilizadas en el sector del cemento, cal y yeso, se obtiene el siguiente recuadro que resume la generación de contaminantes y su correspondiente emisión a diferentes medios.

Recuadro 38. Resumen de la generación de contaminantes, el medio al que se emiten y presencia de sustancias RETC, en la industria del cemento, cal y yeso

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
FABRICACIÓN DE CEMENTO				
Extracción	Gases de combustión y PST	Residuos de explosivos, combustibles, baterías, fluidos hidráulicos	Residuos de explosivos, baterías, fluidos hidráulicos, mena	CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Trituración	PST			
Pre homogeneización	PST			
Lavado de arcilla	PST			
Dosificador y tamizado	PST			
Molienda	PST			
Mezclado y homogeneización	PST			
Secado	Gases de combustión (CO_2, NOx, benceno, SO_2, formaldehido, NH_3, HCl, Be, Hg, As, Cu, Cd, Cr, F, Pb, Mn, Zn) y partículas de materia prima arrastradas con sales, minerales, metales pesados (Fe, Cr, Zn, Al, Cu etc.)			CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Pb
Dosificador, molienda, tamizado	PST			
Molino vertical	PST			
Separador de aire	PST			
Homogeneización	PST			

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
y almacenamiento				
Pre calentamiento y pre calcinación	Gases de combustión, PST, HCT (benceno, formaldehido, dioxinas, furanos), NH_3, HCl, SO_2, metales pesados			CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Evaporación, deshidratación, calcinación, formación de clinker	Gases de combustión, PST, HCT (benceno, formaldehido, dioxinas, furanos), NH_3, HCl, SO_2, metales pesados			CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb Dioxinas, furanos[12]
Dosificación, molienda y mezclado	PST, COVs (fenoles, dibutilftalato)			Fenol, dibutilftalato
FABRICACIÓN DE CAL				
Extracción y trituración	Gases de combustión y PST	Residuos de explosivos, combustibles, baterías, fluidos hidráulicos	Residuos de explosivos, baterías, fluidos hidráulicos, mena	CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Calcinación	Gases de combustión, PST, HCT (benceno, formaldehido, dioxinas, furanos), NH_3, HCl, SO_2, metales pesados			CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb Dioxinas, furanos[2]
Cribado	PST			
Envase y embarque	PST			
FABRICACIÓN DE YESO				
Extracción, triturado, almacenado, tamizado y almacén de rocas	Gases de combustión y PST	Residuos de explosivos, combustibles, baterías, fluidos hidráulicos	Residuos de explosivos, baterías, fluidos hidráulicos, mena	CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Secado y molienda	Gases de combustión y PST			CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Separador de aire				
Transporte y	Partículas			

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
almacenado	suspendidas			
Calcinado	Gases de combustión, PST, HCT (benceno, formaldehido, dioxinas, furanos), NH_3, HCl, SO_2, metales pesados			CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb Dioxinas, furanos
Enfriado y almacenado				
Mezclado y empaque	Partículas suspendidas			
Tablas preformadas	Gases de combustión y PST			CO_2, NO_2, benceno, formaldehido, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
SERVICIOS AUXILIARES				
Granjas de tanques de almacenamiento	COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Transporte de compuestos orgánicos y otros	COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Vehículos de carga y transporte usados	Gases de combustión. Dioxinas y furanos	Fugas, líquidos de frenos		CO_2[9], dioxinas y furanos
Planta desmineralizadora de agua			Lodos de desmineralizado (sales, metales pesados, otras impurezas)	
PTAR	CH_4, N_2O, CO_2	Descargas de agua tratada (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, DQO, CN partículas)	Lodos de tratamiento (con contaminantes similares a los encontrados en el agua)	CH_4, N_2O, CO_2 As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, CN^-
Calderas y equipos de[9] combustión	Gases de combustión según el combustible usado[9], dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.	Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos
Planta auxiliar de energía eléctrica[9]	Gases de combustión según el combustible	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos	Equipo eléctrico de desecho (BPC[10])	SF_6[10], BPC[10] CO_2, CH_4,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	usado. SF_6, , dioxinas y furanos	de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.	Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos
Mantenimiento[11]	Gases de combustión[9], de soldadura (CO_2, CO, NOx, O_3, humos metálicos que pueden incluir metales como Cd, Cr, Mn, Zn, Hg, Ni, Ti, V, Pb, Mb, Al, Fe, Sn, Be e In, partículas de C. SiO2, asbestos. F^-, Ar, He acroleína)	Aguas de desecho (DQO, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, partículas. Otros contaminantes según el caso)	Residuos de materias primas, insumos, productos, subproductos, (varía mucho según el caso) grasas, aceites, dioxinas y furanos) Material contaminado con diversas sustancias. Equipos contaminados de diversa índole (BPC, asbestos, etc.)	CO_2, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, asbestos, dioxinas y furanos, BPC (entre otros según aplique)
Servicios generales		Aguas municipales (DQO)	Residuos sólidos municipales	
Sistema contra incendios	Gases de combustión de motores de bombas	Fugas, derrames de agua contra incendio con aceites, grasas	Lubricantes de motores, líquidos de baterías	
Torres de enfriamiento (de agua)	COVs	Fugas y purgas de agua de enfriamiento con contaminantes e insumos usados	Lodos filtrados (Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, hidracina[13], anilina[13], DQO)	Anilina[13], hidracina[13]
Motores de compresores y bombas	Gases de combustión según el combustible utilizado[9]	Fugas de aceites, lubricantes, refrigerantes	Aceites lubricantes e hidráulicos gastados (RP)	CO_2[9]

Notas generales.

1.- El impacto ambiental de los que los contaminantes mostrados aquí, se obtuvo a partir de las referencias utilizadas como fuente de información. En la descripción del proceso se dan mayores detalles sobre el proceso y el impacto que genera. Si el lector desea más información, puede consultar las referencias.

2.- La información aquí mostrada es representativa del sector y no exhaustiva, ya no se pudo obtener la información de (absolutamente) todos los procesos, variaciones, sistemas de control de emisiones, productos, tecnologías, técnicas ni contaminantes generados por todo el universo de industrias del sector, así como tampoco lo hacen las referencias que sirvieron de fuente a este documento (y ellas así lo aclaran también). Tampoco sustituye a la información que cada empresa, planta o unidad productiva tenga sobre sí mismo, solo pretende ayudar a disminuir los errores de llenado de la COA y aumentar la calidad de la información vertida en ella.

3.- Los contaminantes presentados en esta tabla se pueden emitir en cantidades variables según las características particulares del proceso y sistemas de control de emisiones instalados, en el resumen de los procesos del sector se dan más detalles.

4.- Los contaminantes mostrados aquí son generados por el proceso y operaciones conexas en operación normal, los contaminantes generados por equipos de combustión en donde los gases de combustión no tocan al proceso y solo dependen del tipo de combustible usado (principalmente al menos) se muestran en el recuadro siguiente.

6.- Para aquellos establecimientos que por alguna razón o mejora hayan eliminado la emisión de un contaminante importante (como uno en la lista RETC), se sugiere que incluyan la información de la mejora y hagan algún comentario al respecto en el programa de reporte de la COA.
7.- Por lo general, los lodos de tratamiento de aguas de un proceso, contienen los contaminantes encontrados en las descargas de agua de éste. Si se mencionan como residuos peligrosos es para resaltar alguna característica importante.
8.- En instalaciones que manejan sustancias hidrocarburos, solventes o alguna otra sustancia volátil, es muy probable que haya emisiones fugitivas de algún tipo y en algún grado, dependiendo de las características de dichos fluidos, condiciones de operación y particularidades de la planta o unidad de proceso.
9.- Para equipos de combustión en donde los gases generados no entren en contacto directo con las corrientes y materiales del proceso, el siguiente recuadro muestra la especiación de contaminantes presentes. Para la estimación de gases de efecto invernadero, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión del IPCC, en el anexo I de esta guía (y publicaciones oficiales del IPCC). Para otros contaminantes se pueden usar otras fuentes, como el AP-42 sección I y III.
10.- Los BPC están prohibidos en México, actualmente muchas empresas ya los han sustituido. El SF_6 se usa en equipos de alto voltaje principalmente como dieléctrico, no todas las instalaciones lo contienen.
11.- El servicio de mantenimiento puede generar además, los contaminantes propios de la industria a la que pertenezca.
12.- El uso de ciertos combustibles recuperados, formulados o alternos puede aumentar la producción de dioxinas y furanos en los hornos de cemento.
13.- La hidracina, usada como agente anti corrosión (en agua de calderas por ejemplo), ha sido sustituida en muchas empresas por algún derivado menos contaminante. El uso de anilina también ha disminuido por la misma razón, todavía no hay certeza de que su uso haya sido erradicado totalmente.

Recuadro 39. Especiación de contaminantes, emitidos por el uso de diferentes combustibles. Con información de (USEPA, 2005) y (ATSDR, 2007)

Combustible	Estado de agregación	Contaminantes generados
Carbón	Sólido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acetileno, etano, m-xileno, p-xileno, hexano, propano, propeno, acetileno, n-butano, buteno, isobutano, n-pentano, isopentano, metilciclopentano, **benceno**, tolueno, etilbenceno, o-xileno), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Carbón en suspensión	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (parafinas C7-C16, **metano**, etano, n-pentano**), arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo pesado	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acroleína[1], **metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo ligero	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona)
Diesel	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**formaldehido**, n-butano, hexano, n-pentano, isobutano, isómeros de pentano, isómeros de hexano, isómeros de heptano, isómeros de octano, propano y heptano) **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Gas de horno de coque	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, etano, etileno, propeno, acetileno, **benceno**)
Gas natural	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, n-butano, isómeros de pentano, **formaldehido**, n-pentano, propano, **benceno**, tolueno, ciclohexano, isómeros de hexano)
Gas de refinería	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (n-butano, etano, propano, n-butano, propeno, **formaldehido**, **metano**, isobutano)

1.- LA acroleína se puede generar en procesos de combustión diversos (ATSDR, 2007).
2.- Las especies resaltadas en letras "negritas" son RETC.
3.- El término "NOx" se emplea para denominar todos los compuestos formados por reacción del oxígeno (O_2) con el nitrógeno (N_2). Entre ellos se encuentran el NO, NO_2, N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 y N_2O_5, pero sólo el bióxido de nitrógeno (NO_2) y óxido nitroso (N_2O), están incluidos en el listado RETC. Las emisiones de NOx provenientes de la combustión son principalmente en forma de NO y NO_2 (Calveras, 2006). Sin embargo la proporción entre ellos varía ampliamente entre 3 y 25% de NO_2; como regla general, se supone que el 3% de los NOx emitidos de calderas corresponde a NO_2 (INE-SEMARNAT, 2005), o bien que el 5% en procesos de combustión (USEPA, 2008).

Cuando en el texto se haga la referencia "gases de combustión que dependen del combustible utilizado", la composición de estos se puede consultar aquí.

Áreas de oportunidad para el desempeño ambiental de la Industria del Cemento, Cal y Yeso

A partir del conocimiento de los procesos productivos llevados a cabo en este sector industrial y del esfuerzo (investigación, desarrollo, organización, inversión etc.) de mejorar el desempeño productivo y ambiental de este sector industrial. La Unión Europea ha desarrollado una serie de Mejores Técnicas Disponibles (MTD) para mejorar las áreas de oportunidad existentes publicadas en los "Documentos de Referencia para las Mejores Técnicas Disponibles, conocidos como "BREF" para diversos sectores industriales, entre ellos el presente.

La colección de MTD presentadas no son exhaustivas (por la extensión del sector, avance continuo de la tecnología, etc.) y es posible (o probable) que el experto y/o industrial esté familiarizado con ellas e incluso, tenga un conocimiento más profundo de ellas y/o de MTD adicionales y/o de aquellas de las anteriores que puede aplicar en su sitio y el costo/beneficio concreto que éstas representan. Esta parte del presente documento no pretende ofender, aburrir o señalar a nadie, solo contribuir a que la COA sea un instrumento más confiable para hacer un inventario de emisiones al medio ambiente y para mejorar el desempeño ambiental general y productivo de paso de la industria. A continuación se presenta un resumen de las que aplican a algunos los procesos descritos en este documento.

PRODUCCIÓN DE CEMENTO, CAL Y YESO

Este sector industrial es intensivo en materiales y energía, además de que proporciona productos de alto valor agregado para la civilización humana actual, por lo que mejorar su desempeño en general (de proceso, ambiental, económico etc.) es de suma importancia. De forma general, las áreas de oportunidad de desempeño ambiental de esta industria, van de la mano con su desempeño operativo y económico y son las siguientes:

1. Operación adecuada y suave,
2. Consumo de energía y selección de proceso (incluye co incineración de desechos, uso de combustibles recuperados, combustibles formulados y alternos),
3. Emisión de polvos a la atmósfera (emisiones difusas y conducidas),
4. Emisión de gases (NOx, CO_2, CO, SO_2, HCl, HF, dioxinas y furanos, As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni y V),
5. Generación de residuos sólidos,
6. Ruido.

A continuación se dan una serie de MTD para poder mejorar en las áreas de oportunidad anteriores. Estas MTD están enfocadas a la producción de cemento ya que se contó con mayor información al respecto y porque las técnicas y medidas dadas, también pueden aplicar a la industria de la cal y el yeso, al menos la mayor parte de ellas y de forma general.

Sistemas de gestión ambiental

Un sistema adecuado de gestión ambiental hace posible una organización adecuada que lleva a tomar acciones concretas y continuas para mejorar de forma significativa en el desempeño ambiental de un sitio de trabajo. Por eso es que se presentan en primera instancia como una forma de mejorar para todo el sector (cemento, cal y yeso). El alcance, nivel de detalle, aplicación y grado de estandarización de las MTD relativas a la gestión ambiental de la industria del cemento, la cal y el yeso son relativas a la naturaleza, escala y complejidad de la instalación y a la vulnerabilidad del ecosistema al que afecta.

1. Implementar y adherirse a un sistema de gestión ambiental que incluya de forma apropiada según las condiciones locales, al menos los siguientes elementos:

    - Compromiso de la alta gerencia y dirección de la empresa como requisito indispensable para el éxito de la implementación de otras medidas.
    - Definición de una política ambiental que incluya la mejora continúa del desempeño de la instalación desde la alta gerencia.
    - Planeación y establecimiento de los procedimientos necesarios, metas, objetivos en conjunción con la planeación financiera y de investigación correspondiente.
    - Implementación de los procedimientos, poniendo particular atención a la estructura, responsabilidades, capacitación, conciencia y competencia, comunicación, involucramiento del personal, documentación, control eficiente de proceso, programas de mantenimiento, procedimientos de prevención y respuesta a emergencias, cumplimiento con las leyes y regulaciones ambientales aplicables.
    - Revisión del desempeño (ambiental y productivo) y toma de acciones correctivas, poniendo atención al menos al monitoreo y medida de variables clave, acciones correctivas y preventivas a tomar, mantenimiento de bitácoras y registros, auditorias independientes para determinar si la política, procedimientos y prácticas de mejora del desempeño ambiental se han implementado adecuadamente (si es practico hacerlo).
    - Revisión del sistema de gestión ambiental y su aplicación, efectividad y desempeño por la alta gerencia.

2. De forma adicional, puede convenir (sin ser indispensable para todos los casos) tener los siguientes elementos en el sistema de gestión ambiental.

    - Tener un sistema de gestión ambiental y de auditoría examinados y validados por una institución externa (un verificador).
    - Preparación y publicación (posiblemente con validación externa) de un estatuto que describa todos los aspectos relevantes para el medio ambiente de la instalación, permitiendo una comparación de un año con los otros contra las metas y objetivos, así como la elaboración (si es aplicable y practico hacerlo) de un “benchmark” (comparación con los

mejores desempeños de instalaciones, actividades, etapas, industrias etc. similares).
- Implementación y adhesión voluntaria a un estándar internacional (EN ISO 14001:2004, EMAS) lo que proporciona una credibilidad mucho mayor al sistema de gestión ambiental. (Sistemas no estandarizados pueden, en principio, ser igualmente efectivos suponiendo que éstos sean apropiadamente diseñados e implementados).

3. Específicamente para la industria del cemento, es también importante considerar los siguientes aspectos del sistema de gestión ambiental.

    - El impacto ambiental de la de comisión (puesta fuera de operación) desde el diseño de una nueva planta.
    - Desarrollo de tecnologías más limpias y desarrollos o mejoras posteriores a éstas.
    - Cuando sea práctico, la aplicación de un “benchmark” (comparación de los mejores desempeños) del sector de forma regular, incluyendo el uso eficiente de energía y actividades de conservación de ésta, elección de materiales de entrada (al proceso), emisiones al aire, agua, consumo de recursos e insumos (volumen consumido, principalmente de agua) y generación de desechos.

MTD primarias y generales de operación

1. Lograr una operación suave y estable en el kiln, operando lo más cerca posible de los parámetros de proceso preestablecidos, tanto para disminuir emisiones, consumir menos energía y entregar consistentemente un producto dentro de especificaciones. Para lograr esto se puede considerar la optimización del proceso (por el departamento de ingeniería, desarrollo, licenciador etc.), uso de sistemas de control de proceso automático, uso de sistemas gravimétricos de combustible sólido actuales entre otros.

2. Llevar a cabo una selección y control cuidadoso de todas las sustancias que se cargan en el kiln para evitar o reducir emisiones.

3. Llevar a cabo monitoreos y mediciones de los parámetros del proceso y emisiones en forma regular.

    - Medidas continúas de parámetros que muestran la estabilidad del proceso como temperatura, O_2, presión, flujo y emisiones de NH_3 si se usa un sistema de reducción catalítica no selectiva (SNCR) de NOx.
    - Monitorear y establecer parámetros críticos de parámetros de procesos, por ejemplo mezcla homogénea de materias primas y combustibles, dosificación regular, exceso de oxígeno.
    - Mediciones continuas de emisiones de polvos, NOx, SOx y CO.

- Mediciones periódicas de dioxinas, furanos y metales (no solo como lo marca la legislación local, no solo en condiciones optimas de operación del equipo, sino en condiciones de operación “cotidianas”).
- Mediciones cotidianas (al menos periódicas, como las del punto anterior) de HCl, HF y COT.
- Cuando se utilicen desechos como combustibles, se debe de poner especial atención a las recomendaciones dadas y asegurarse de cumplir con las disposiciones legales y de reducir al máximo el impacto ambiental causado.

Consumo de energía y selección de proceso

1. Para plantas nuevas y mejoras mayores, la MTD es utilizar el proceso seco con multietapas de precalentamiento y pre calcinación. Bajo condiciones de operación, regulares y optimizadas, el consumo de energía debe de estar entre 2900 y 3300MJ/ton de clinker producido.

2. Reducir o minimizar el consumo de energía térmica mediante la aplicación de una combinación de las siguientes medidas y/o técnicas.

    - Optimización del control de proceso, incluyendo sistemas automáticos.
    - Sistemas modernos gravimétricos de alimentación de combustibles sólidos
    - Precalentado y pre calcinado tanto como sea posible, considerando la configuración existente del horno y la instalación.
    - Recuperar el exceso de calor de los kilns, especialmente en la zona de enfriamiento. Particularmente, el aire caliente que sale del kiln y/o del precalentador se puede usar para secar las materias primas.
    - Instalar el número adecuado de ciclones según las características de las materias primas y combustibles usados.
    - Usar combustibles con características que tengan una influencia positiva en el consumo de energía.
    - Cuando se usen combustibles formulados, alternos, recuperados o se incineren desechos (sin más), utilizar hornos con sistemas adecuados y optimizados para quemarlos adecuadamente.
    - Minimizar el uso de puenteos (bypass) de corrientes.

3. Considerar reducir el consumo de energía mediante la reducción del contenido de escoria de cemento (clinker) en los productos de cemento producidos.

4. Reducir el consumo primario de energía mediante la cogeneración de calor y energía eléctrica (si es posible) sobre la base de demanda de calor y energía dentro de esquemas regulatorios y si es económicamente viable.

5. Reducir el consumo de energía eléctrica mediante la aplicación de las siguientes medidas o técnicas en conjunto o individualmente.

- Implementar sistemas de gestión de energía.
- Utilizar equipos de molienda y otros basados en la energía eléctrica con motores de alta eficiencia.

Uso de desechos combustibles alternos, formulados, recuperados

1. Desarrollar e implementar un sistema de aseguramiento de la calidad que permita analizar y conocer con detalle cualquier combustible de este tipo antes de ser usado en el kiln de cemento. Este sistema debe de asegurar que se emplee un estándar de calidad constante y evaluar criterios físicos y químicos básicos como:

    - Físicos: misiones generadas, tamaño de partícula, reactividad, facilidad de quemado, calor generado por unidad de masa,
    - Químicos: contenido de cloro, azufre, álcalis, fosfatos y metales pesados.

2. Controlar parámetros clave en el uso de estos materiales como cloro, metales pesados (Cd, Hg, Tl etc.), azufre, otros halógenos entre otros.

3. Aplicar las medidas anteriores a cada lote o carga.

Alimentación al kiln

1. Utilizar los puntos de alimentación adecuados al kiln en términos de temperatura y tiempo de residencia dependiendo del diseño del horno y su operación particular.

2. Alimentar los materiales de desecho, combustibles alternos, recuperados etc. que contienen componentes orgánicos que pueden volatilizarse antes de la zona de calcinado de forma adecuada en zonas de alta temperatura en el kiln.

3. Operar de tal forma que el gas resultante de la co incineración de los desechos se genere en forma controlada y homogénea, incluso bajo las condiciones más desfavorables, se debe de tener una temperatura de 850ºC y al menos 2 segundos de tiempo de residencia.

4. Elevar la temperatura a 1100ºC si se tienen residuos peligrosos con un contenido mayor a 1% de sustancias halogenadas orgánicas, expresadas como cloro.

5. Asegurar una alimentación continua y constante al sistema.

6. No usar estos materiales como combustibles para operaciones de paro, arranque etc. cuando las temperaturas y tiempos de residencia no se puedan alcanzar.

Manejo seguro para el uso de residuos peligrosos como combustibles

Aplicar medidas de manejo, almacenamiento y alimentación de residuos peligrosos. Implementar las medidas necesarias según un análisis de riesgo según el tipo de residuo y el origen de éste. Incluir el etiquetado, inspección, muestreo y pruebas adecuadas para minimizar al máximo el riesgo.

Emisiones de polvos

Emisiones difusas

Minimizar o impedir las emisiones difusas de polvos mediante la aplicación de las siguientes medidas/técnicas de forma individual o en combinación:

- Medidas para operaciones susceptibles de generación de polvos (encapsulado para operaciones de molienda, tamizado, mezclado, instalaciones de transporte de materiales cubiertas como bandas, cintas, elevadores etc. reducción de puntos de fuga de aire, completar las instalaciones, utilizar sistemas automáticos y de control de emisiones, asegurarse que no haya perturbaciones en estas operaciones, sistema de limpieza de vacio fijo y móvil, uso de filtros de tela en sistemas de captura de polvos, almacenes cerrados con sistemas automáticos de manejo de materiales, utilizar tuberías flexibles de llenado entre otros).

- Medidas para minimizar los polvos en zonas de almacenamiento a granel y en pilas de materiales (protección contra viento en pilas abiertas, rociado de agua y supresores químicos de polvo, usar caminos pavimentados, humedecer los caminos, buenas prácticas de cuidado y mantenimiento de la instalación, humidificación de pilas de materiales entre otros).

Emisiones conducidas de polvos en general

Aplicar técnicas de gestión del mantenimiento especialmente enfocadas al desempeño de los filtros, reducir la generación de polvos per ce en las actividades que las generan.

Emisiones de polvos conducidas del proceso de encendido del kiln

Reducir las emisiones de partículas mediante la aplicación de filtros para limpiar la corriente de gases de salida. El uso de precipitadores electrostáticos también puede ser adecuado.

Emisiones de polvos conducidas de operaciones de enfriamiento y molienda

Reducir las emisiones de polvos de los gases de salida provenientes de estas operaciones mediante el uso de filtros, ciclones y/o precipitadores electrostáticos

Emisiones de gases

Concretamente para la emisión de NOx

1. Reducir la generación de NOx mediante la aplicación de las medidas/técnicas siguientes individualmente o alguna combinación de ellas:

    - Enfriamiento de la flama.
    - Quemadores de bajos NOx.
    - Quemador medio en el kiln.
    - Adición de minerales para mejorar el quemado de la carga.
    - Optimización del proceso.
    - Combustión en etapas (combustibles convencionales o desechos, recuperados, formulados etc.) en combinación con un pre calcinador y en una mezcla adecuada.
    - Uso de sistemas SNCR (Reducción catalítica no selectiva).
    - Uso de sistemas SCR (Reducción catalítica selectiva), aunque solo si se cuenta con un catalizador y proceso adecuado (para la industria del cemento).

2. Si se usan sistemas de SNCR, las MTD incluyen:

    - Aplicar para lograr una reducción significativa de NOx junto con una operación estable.
    - Aplicar una distribución estequiométrica de NH_3 para lograr la mayor reducción posible de NOx y minimizar o evitar la emisión de NH_3.

Emisión de SOx

1. Disminuir las emisiones de SO_2 mediante el uso de un absorbente y/o de un lavador húmedo.
2. Optimizar las materias primas para disminuir el contenido de azufre en ellas.

Emisiones de CO y picos de emisiones de CO

3. Si se usa un precipitador electrostático o filtros híbridos, la MTD para reducir la frecuencia de picos de emisión de CO y mantener su duración debajo de 30 minutos (anuales) es la aplicación de las siguientes medidas/técnicas en combinación:

    - Reducir el tiempo que el precipitador está fuera de servicio (cuando se eleva la concentración de CO, el precipitador tiene que apagarse por razones de seguridad, aumentando la emisión de partículas) mediante ajuste en la operación del kiln, ajuste en la alimentación, ajustes en el sistema de alimentación, análisis y optimización del proceso.

- Utilizar medidas rápidas de medida de CO y equipo de control para disminuir la cantidad de CO y el tiempo del pico de emisión.

Emisiones de compuestos orgánicos totales

4. Disminuir la emisión de TOCs en los gases de desecho del encendido bajo del kiln al evitar alimentar materiales con alto contenido de COVs. En el caso de la incineración de residuos (uso de combustibles recuperados, formulados etc.) se tiene que evaluar sus características, ajustar el sistema para quemarlos adecuadamente y tomar una decisión. Generalmente apoyada con la autoridad y expertos en el tema.

Emisiones de HCl y HF

5. Disminuir la emisión de estos gases ácidos mediante el uso de materiales, combustibles con baja concentración de cloro y limitado el contenido de este elemento presente en desechos usados como combustibles. Aplica lo mismo para el caso del flúor.

Emisiones de dioxinas y furanos

6. Disminuir o evitar la generación y emisión de dioxinas y furanos presentes en los gases de desecho mediante la aplicación de las siguientes técnicas/medidas individualmente o en conjunto. (esta MTD permite disminuir las emisiones de dioxinas y furanos a menos de 0.05 hasta 0.1ng EQT/Nm^3 como promedio en un periodo de muestreo de operación común de 6 a 8 horas):

    - Seleccionar y controlar cuidadosamente los materiales que entran al kiln (cuidar el contenido de cloro, cobre y compuestos orgánicos volátiles).
    - Evitar o reducir el uso de desechos con compuestos clorados orgánicos.
    - Evitar alimentar combustibles con alto contenido de halógenos en el encendido secundario.
    - Enfriar rápidamente los gases de salida a menos de 200ºC y minimizar el tiempo de residencia de éstos en zonas donde la temperatura esté entre 300 y 450ºC.
    - Evitar la incineración de desechos durante el arranque o paro del horno.

Emisiones de metales

7. Minimizar la emisión de metales en los gases de salida del encendido del kiln mediante la aplicación de las siguientes medidas/técnicas individualmente o en combinación:

    - Seleccionar materiales con bajo contenido de metales relevantes y limitar el contenido de ciertos metales en la alimentación, especialmente mercurio.

- Usar un sistema de aseguramiento de la calidad para garantizar las características deseadas en los combustibles y materias primas usadas (incluyendo los desechos).
- Usar sistemas de control de emisiones adecuados (precipitadores electrostáticos, filtros de tela, filtros híbridos, ciclones etc.).
- Se pueden lograr emisiones de menos de 0.05mg/Nm^3 de Hg, de menos de 0.05mg/Nm^3 de Cd y Tl (sumados) y de menos de 00.05mg/Nm^3 de As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni y V (sumados).

Residuos sólidos

En el proceso del cemento, los residuos sólidos generalmente son los polvos recolectados a lo largo del proceso, ya sean de materias primas o de escoria de cemento. La MTD es reintegrarlos al proceso productivo y tomar las medidas necesarias (como las ya expuestas) para minimizar la generación de éstos.

Ruido

Muchas veces es un tema de salud laboral más que ambiental, sin embargo, la disminución de los niveles de ruido hace la operación más segura y amigable para las personas encargadas de hacerla funcionar, la MTD es utilizar alguna de las siguientes medidas/técnicas individualmente o en conjunto:

1. Encapsular operaciones o unidades ruidosas.
2. Aislar mecánicamente las operaciones ruidosas (aislamiento contra vibraciones)
3. Usar materiales acolchados que absorban impacto para aislar.
4. Edificios a prueba de ruido para albergar operaciones o unidades de transformación de materiales.
5. Construir muros contra ruido o barreras naturales como árboles y arbustos entre el área protegida y la actividad ruidosa.
6. Utilizar silenciadores exteriores a chimeneas.
7. Cerrar ventanas y puertas de zonas cerradas.

Nuevas tecnologías que emergen y podrían ser útiles en la industria del cemento

1. Manufactura de cemento mediante lecho fluidizado. Esta tecnología ofrece, al menos a nivel de planta piloto una reducción del uso de energía calorífica del 10 a 12%, reducción de las emisiones de CO2 del 10 al 12%, emisiones de NOx de 380mg/Nm^3 (convertidos al 10% de O2), niveles iguales de emisión de SO_2, reducción de costos de construcción del 30%, reducción del área utilizada del 30%. El sistema consta de forma breve de un precalentador de suspensión, un kiln de lecho granulado (SBK), un kiln de lecho fluidizado de sinterizado (FBK), un apagador de lecho fluidizado (FBQC) y un enfriador de lecho empacado.

2. Combustión en etapas con sistemas de reducción catalítica no selectiva. Alternativa que parece prometer resultados interesantes en cuanto ahorro de energía y reducción de emisiones.

3. Tratamiento de gases de desecho del kiln con bicarbonato de sodio seco y reutilización química. Alternativa que se considera para desulfurar la corriente de gases.

ÁREAS DE ALMACENAMIENTO INDUSTRIAL

Estos lugares, son de gran relevancia en prácticamente todas las industrias, ya que siempre es necesario almacenar materias primas, insumos, reactivos, producto intermedio y producto final. Cada industria maneja materiales diferentes en cantidades diferentes, por lo tanto, sus almacenes tienen características y necesidades diferentes por lo que se tienen diferentes. Las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) que se pueden aplican, en general, a estas instalaciones para evitar accidentes, manejar adecuadamente los materiales y evitar emisiones de contaminantes en el área son las siguientes.

Implementar sistemas de almacenamiento de líquidos que cuente con cámaras o recintos impermeables y con capacidad para contener al menos el volumen del tanque mayor. Además de poder contener y manejar las fugas de los tanques y sistemas de suministro.

El ácido sulfúrico y otras sustancias reactivas deben almacenarse en tanques de doble pared o en cámaras químicamente resistentes a sus efectos de la misma capacidad. La bodega debe de contar con sistemas de detección de fugas y alarmas. Si existe riesgo de infiltración de agua y la naturaleza de la sustancia guardada exige que ésta no se infiltre, la bodega debe de ser impermeabilizada adecuadamente.

Los puntos de suministro se deben incluir en la bodega o almacén en un área especialmente diseñada para manejar derrames. Los gases desplazados se deben capturar y devolver los gases al vehículo de suministro para reducir los COVs. El uso de sistemas de cierre automático es una alternativa que se debe estudiar en cada caso.

Los materiales incompatibles (como oxidantes y sustancias orgánicas) se deben separar y de ser necesario, usar gases inertes en las zonas de almacenamiento.

Los sistemas de control y tratamiento de emisiones deben de ser capaces de manejar efluentes que contengan los insumos y materias primas almacenadas y usadas en el proceso.

Los equipos de transporte de insumos como cintas transportadoras y ductos se deben de situar por arriba del nivel del suelo para que las fugas se puedan detectar rápidamente y atenderse con de forma efectiva. Si se usan tuberías o sistemas de conducción subterráneos, se debe de tener bien identificado por donde pasan y

marcarse en las áreas y usar métodos de excavación seguros cuando sea necesario hacer estas operaciones.

Utilizar depósitos y recipientes bien diseñados, construidos y robustos para almacenar gases a presión con sistemas de control adecuados para evitar rupturas y fugas. Monitorear las concentraciones de gases en zonas confinadas y cerca de los tanques de almacenamiento para detectar situaciones de riesgo y actuar en consecuencia.

De ser necesario, implementar sistemas herméticos de suministro, almacenamiento (como los silos) y distribución de materiales particulados. El uso de naves o edificios completamente cerrados es una alternativa para no tener que usar filtros especiales.

Los sólidos que no son susceptibles de generar partículas suspendidas en el aire y que son insolubles, se pueden almacenar en áreas herméticas con sistemas de desagüe y captura de éstas.

Las virutas y otros materiales aceites se deben almacenar en lugares cubiertos para evitar que los aceites contaminen el agua de lluvia o de alguna otra fuente.

Planificar el transporte de materias primas para minimizar el transporte de polvo hacia adentro de las instalaciones de producción. El agua de lluvia que arrastre los polvos depositados de este tipo se debe de recolectar y tratar antes de desecharse, de ser posible reciclar esta agua.

Contar con sistemas de lavado de las ruedas y carrocería de los vehículos de transporte de materiales según las condiciones particulares del sitio. La planeación de campañas de limpieza de carreteras es otra opción a considerar.

Adoptar sistemas de control de inventarios y de inspección de las instalaciones de almacenamiento para prevenir derrames y detectar fugas.

Implementar sistemas de muestreo y análisis para determinar la calidad de la materia prima y determinar el método de proceso (de ser posible) o al menos ajustar el existente. Estos sistemas deben de tener el mismo estándar de calidad que los correspondientes al manejo y almacenamiento de materiales.

Las áreas de almacenamiento para sustancias de carácter químico reductor, como el carbón, coque, virutas de madera deben de vigilarse para evitar incendios causados por la ignición espontánea de estos materiales.

EQUIPOS DE COMBUSTIÓN (PARA GENERACIÓN DE CALOR, VAPOR Y/O ELECTRICIDAD)

Dentro de la industria en general, la fuente de energía más utilizada son los equipos de combustión[1], los cuales usan algún tipo de combustible para generar energía térmica y/o energía eléctrica para poner en función los equipos y maquinaria necesaria para hacer funcionar los procesos productivos. De forma general, las áreas

de oportunidad de desempeño ambiental para esta parte de la industria son en general:

1. Eficiencia y optimización general de la unidad o planta de combustión,
2. Emisiones a la atmósfera,
3. Emisiones al agua,
4. Desechos sólidos.

Para mejorar disminuir las emisiones de todo tipo, utilizar menos combustibles y aprovechar mejor la energía, la MTD general es tomar todas las medidas necesarias para que el proceso sea eficiente y seguro, éstas medidas dependen del tipo de combustible usado (sólido, líquido o gaseoso), la tecnología utilizada y las particularidades de la instalación.

Para reducir las emisiones a la atmósfera, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Cambio de combustible, por otros con menos impurezas (azufre, metales pesados, etc.).

2. Si es posible, usar combustibles gaseosos como primera opción o líquidos si la anterior no es práctica o factible, en vez de combustibles sólidos.

3. Modificaciones al proceso de combustión como el cambio de capacidad, de quemadores, a los interiores de los hornos, al sistema de aire y combustible (reciclo de gases de desecho, premezclado, molienda fina, gasificación, secado, uso de aditivos.

4. Uso de equipos de control de emisiones de partículas como precipitadores electrostáticos (secos, húmedos, de zona caliente, de zona fría), filtros de telas (de tipo interior-exterior y viceversa, con flujo de aire reversible, de pulso, de chorro, de distintos materiales como nomex, fibra de vidrio, teflón, rayón etc.) lavadores húmedos de tipo venturi, de lecho movible, combinados, entre otros.

5. Utilizar medidas primarias de desulfuración como absorbentes como CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ en el lecho fluidizado de combustión para combustibles sólidos.

6. Utilizar medidas secundarias de desulfuración como procesos regenerativos, húmedos (Wellman-Lord), secos (carbón activado), no regenerativos secos (inyección de absorbentes), semisecos (absorción mediante rociado-secado), húmedos (lavado con H_2O_2, álcalis, NH_3, NaOH, cal).

7. Para reducir la emisión de NOx las medidas primarias a aplicar son la reducción del exceso de aire, recirculación de gases de desecho, precalentamiento de aire reducido, instalar quemadores de bajos NOx, creación de zonas divididas de combustión (una con poco oxígeno y otra con exceso) inyección de combustible en etapas (requemado de combustible).

8. Para reducir la emisión de NOX, las medidas secundarias incluyen sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) y no selectiva (NSCR).

9. Para la reducción de emisiones de SOx y NOx al mismo tiempo existen alternativas como el uso de sistemas de absorción y regeneración (proceso con carbón activado, proceso NOXSO, proceso con CuO, proceso con ZnO, los dos últimos en desarrollo), procesos catalíticos gas/sólidos (SNOX, DESONOX, SNRB, FGC, CFC entre otros), irradiación de haz de electrones, inyección de álcalis, lavadores húmedos con aditivos especiales (Fe^{+2}, EDTA, fósforo amarillo para SOx, ClO_2, O_3 para NOx/SOx, NaClO para Hg aunque el costo puede ser un impedimento).

10. Las técnicas de remoción de SOx y de control de partículas también ayudan a disminuir la emisión de metales a la atmósfera.

11. Utilizar filtros de carbón o coque para eliminar metales pesados como Cd, Hg y Pb de los gases de salida. Adsorbentes con azufre impregnado para vapores de Hg, filtros de selenio para Hg.

12. La limpieza del carbón a quemar ayuda a minimizar mucho las emisiones de Hg (y de otros contaminantes como SOX, cenizas.

13. Un nivel bajo de emisiones de hidrocarburos y CO se logra mediante un control adecuado del proceso de combustión (temperatura de flama, tiempo de residencia, tasa aire/combustible, variabilidad en la calidad del combustible, cargas parciales, malfuncionamiento del quemador entre otras).

14. Para reducir la emisión de halógenos (HCl, HF) los sistemas de reducción de emisiones de partículas, SOx y NOx también sirven.

15. Además de una unidad o planta adecuadamente instalada, operada e integrada energéticamente para optimizar el uso del combustible y aprovechar la energía generada. Para reducir las emisiones de CO_2 en los gases de cola actualmente existen varias opciones que todavía no se aplican en grandes sitios de combustión y que podrían ser MTD en algún tiempo, como técnicas de absorción, criogénicas, separación por medio de membranas, técnica de Carnot, disposición de CO_2 subterránea o en el océano (captura, enriquecimiento, compresión, inyección o licuefacción etc.).

Para reducir las emisiones de contaminantes en descargas de agua, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Buen diseño de sistemas de drenaje, mediante gravedad tanto como sea posible.

2. Separar las corrientes de agua a tratar (agua de las unidades de desulfuración de los gases de desecho y otros sistemas húmedos de control de emisiones, de los circuitos de enfriamiento, efluentes de regeneración plantas de desmineralización, descargas de generadores de vapor de tambor, del ciclo de vapor-agua de manejo de cenizas y escorias, efluentes de limpieza y de conservación de calentadores, efluentes aceitosos de la eliminación de agua de combustóleos, área de transformadores, turbinas), agua de lluvia, de contraincendios colectada y agua de servicios sanitarios.

3. Implementar la combinación de técnicas como filtración, corrección y/o neutralización de pH, coagulación/floculación/precipitación, sedimentación/filtración/flotación, separación de agua/aceite, tratamientos biológicos que mejor responda a las características de los efluentes generados, también tomar en cuenta las necesidades del resto del proceso en el diseño (aunque muchas veces se pueden instalar PTAR diferentes para lidiar con corrientes muy cargadas o difíciles de tratar como las que pueden generarse en la industria química). El uso de un contratista externo para estas aguas es una opción siempre y cuando se haga adecuadamente.

4. Reutilizar y reciclar la mayor cantidad de agua posible para minimizar el consumo de este insumo, atendiendo a la calidad necesaria para cada etapa.

Para reducir la generación de desechos sólidos y manejarlos adecuadamente, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Algunos sólidos generados en la instalación (como materia orgánica colectada en la toma de agua de enfriamiento) puede usarse como combustible o se puede hacer composta para mejorar la calidad del suelo.

2. Los lodos de las unidades de desulfuración de gases de desecho posiblemente se puedan reutilizar como agentes en dicha unidad por su contenido en calcio o usarse en plantas de carbón para mejorar el comportamiento de las cenizas fundidas. Por el contenido de yeso en estos lodos, se pueden utilizar en la fabricación de cemento, siempre que no afecten su calidad. Los lodos que no sean adecuados para estos usos se desechan en vertedero.

3. Los lodos de tratamiento de aguas crudas, se pueden descarbonizar y usar para aplicaciones en donde el carbonato de calcio es útil (manejo de cenizas, desulfurar gases, fertilizantes).

4. Otros residuos de la desulfuración como el yeso y los sulfatos de amonio se pueden utilizar como ingredientes de fertilizantes, preferentemente como aditivos puntuales en donde son necesitados (no esparcir en forma no controlada). También se puede generar ácido sulfúrico o azufre. Otro uso es como relleno en minas. (valorar la presencia de metales pesados y otras impurezas para los usos posibles mencionados o algún otro que sea factible).

5. Los residuos de la remoción de cenizas de los gases de desecho y escorias de los fondos húmedos y secos de los hornos pueden usarse en la industria de minerales (cemento, concreto, construcción de caminos, mortero, ladrillos, bloques, pavimentado entre otros).

6. Las cenizas de lignito se usan como estabilizador libre de lixiviados mezclado con aguas de desecho para unidades de desulfuración, en operaciones de recuperación y recubrimiento de superficies y en la manufactura de cemento (con cierta calidad), algunas plantas de combustión de lecho fluidizado la utilizan también.

La presencia de elementos radioactivos en minerales de carbón, es un asunto que puede impactar de manera negativa a la salud de los trabajadores más que al medio ambiente en general. En la actualidad, la conciencia de este hecho ha llevado a múltiples esfuerzos de las compañías que lo explotan para detectar la presencia de estos elementos incluso antes de la fase de explotación y a implementar medidas para proteger a los trabajadores y separarlos lo más posible para evitar que lleguen al equipo de combustión.

Nota 1: En estos equipos los gases de combustión no se ponen en contacto con los materiales del proceso y sus emisiones dependen principalmente del combustible utilizado (como calentadores, secadores indirectos, generadores de vapor, calderas, algunos tipos de hornos entre otros).

ANEXO IV

REGULACIONES Y NORMAS APLICABLES

Como se ha podido observar. El sector del cemento, cal y yeso es intenso en energía y uso de materiales, además, proporciona productos de alto valor agregado. En México las normas aplicables a esta industria son pocas, siendo la NOM-040-SEMARNAT-2002 específica para la fabricación de cemento hidráulico, para cal y yeso no existe una particular. En el recuadro siguiente se muestra el nombre de las normas, el campo de aplicación, los parámetros normados y las observaciones pertinentes de las normas que regulan la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Recuadro 40. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector del cemento, cal y yeso para emisiones de contaminantes a la atmósfera

Norma	Campo de aplicación	Parámetros normados	Unidad	Observaciones
NOM-085-SEMARNAT-2011	Fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles	Partículas (PST)	mg/m^3	- Los LMP se establecen de acuerdo con la zona geográfica, la capacidad térmica y el tipo de combustible - La medición y análisis de las emisiones se realiza con la frecuencia y método indicado en la Tabla 6 de la norma - A 25°C, 760 mm de Hg, corregidos al 5% O_2 y base seca cuando se refieren en concentraciones
		Bióxido de azufre (SO_2)	ppm_V	
		Óxidos de nitrógeno (NO_x)		
		Monóxido de carbono (CO)	ppm_v	
		Densidad de humo	Número de mancha u opacidad	
NOM-043-SEMARNAT-1993	Emisión de partículas de fuentes fijas	Partículas	mg/m^3	- El LMP se define en función del flujo de gases y de la zona del país
NOM-040-SEMARNAT-2002	Emisiones a la atmósfera de la fabricación de cemento hidráulico blanco y gris	Partículas, CO, HCl, HF, SO2, NOx, HCT, Sb, As, Se, Ni, Mn, Cd, Hg, Pb, Cr, Zn, dioxinas y furanos	mg/m^3 $ngEQT/m^3$	Depende de la zona del país, el % de combustible de recuperación usado y el tipo de cemento hidráulico producido (blanco o gris). Incluye varias etapas u operaciones como trituración, molienda, tamizado, calcinado, molienda y enfriamiento de clinker

En cuando a las emisiones al agua, el siguiente recuadro resume las normas aplicables al sector de cemento, cal y yeso (y a todos los demás). Éstas se basan en el destino de la descarga y no en los contaminantes particulares presentes en ellas. El siguiente recuadro presenta las tres normas que aplican a estas descargas con: el nombre de la norma, el campo de aplicación, los parámetros normados y algunas observaciones pertinentes.

Recuadro 41. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector del cemento, cal y yeso para emisiones de contaminantes al agua

Norma	Campo de aplicación	Parámetro normado	Unidad	Observaciones
NOM-001-SEMARNAT-1996	Descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales	Temperatura	°C	-La frecuencia de muestreo depende de las horas/día que opera el proceso -El rango permisible de pH es de 5 a 10 unidades -Los LMP para contaminantes básicos, metales pesados y cianuros dependen del cuerpo receptor y del uso -Para descargas no municipales, las fechas límite de cumplimiento de la norma, la presentación del programa para el control de la calidad de sus descargas y la periodicidad de análisis y reportes dependen de la carga contaminante expresada como DBO_5 o SST -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Potencial hidrógeno	pH	
		Grasas y aceites	mg/L	
		Materia flotante		
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Nitrógeno total		
		Fósforo total		
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros totales	mg/L	
		Metales pesados*		
NOM-002-SEMARNAT-1996	Descargas de aguas residuales al alcantarillado	Temperatura	°C	- El rango permisible de pH es de 5.5 a 10 unidades y de temperatura 40°C -La frecuencia de muestreo depende de las horas/día del proceso -La autoridad competente podrá fijar condiciones particulares de descarga -Las fechas límite de cumplimiento de la norma dependen de la población -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Potencial hidrógeno	pH	
		Grasas y aceites	mg/L	
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Cianuro total		
		Metales pesados*		
NOM-003-SEMARNAT-1997	Aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público	Grasas y aceites	mg/L	-El LMP de los contaminantes patógenos y parasitarios, así como de los contaminantes básicos, con excepción de la materia flotante que debe estar ausente, dependen del tipo de reúso -Los LMP para metales pesados y cianuros corresponden a los establecidos para embalses naturales y artificiales con uso en riego agrícola (Tabla 3 de la NOM-001-SEMARNAT-1996) -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Materia flotante	mg/L	
		DBO_5	mg/L	
		S. suspendidos totales	mg/L	
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros	mg/L	
		Metales pesados*		

***** Metales pesados: Arsénico, cadmio, cobre, cromo (sólo hexavalente en la NOM-002), mercurio, níquel, plomo y zinc

En México, el organismo regulador, puede establecer para cada caso, los contaminantes o parámetros a monitorear, así como sus LMP para cada empresa o planta a pesar de los listados en las 3 normas anteriores.

El organismo regulador en caso de descargas en aguas y bienes nacionales es la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y para la transferencia al alcantarillado pueden ser organismos estatales o municipales. Los detalles de cómo se hace el llenado de cada reporte solicitado (excepto por el presente) se tratan en otros documentos emitidos por la SEMARNAT y autoridades locales.

ANEXO V

CONVERSIONES DE UNIDADES

En los siguientes recuadros se presentan equivalencias de las unidades que aparecen en la Cédula de Operación Anual.

Recuadro 42. Equivalencia de unidades de masa que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Gramo	Miligramo	Kilogramo	Tonelada[2]	Libra
Gramo[1] (g)	1	1 000	0.001	10^{-6}	0.0022
Miligramo (mg)	0.001	1	10^{-6}	10^{-9}	0.0000022
Kilogramo (Kg)	1 000	1 000 000	1	0.001	2.2046
Tonelada[2] (ton)	1 000 000	1 000 000 000	1 000	1	2204.621
Libra (lb)	453.5927	453592	0.4536	0.000454	1

1) Otros múltiplos del gramo: Gigagramo = 10^9 g; Teragramo = 10^{12} g
2) Tonelada métrica

Recuadro 43. Equivalencia de unidades de volumen que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Litro	Metro cúbico	Pies cúbicos*	Galón*	Barril*
Litro (L)	1	0.001	0.0353	0.2642	0.0061
Metro cúbico (m^3)	1000	1	35.3147	264.1722	6.2898
Pies cúbicos* (ft^3)	28.3168	0.2830	1	7.4805	0.1781
Galón* (gal)	3.7854	0.0038	0.1337	1	0.0238
Barril* (brr)	158.9872	0.1590	5.6146	42	1

* Medidas de acuerdo al USCS (por sus siglas en ingles, *United States Customary System Units*)
Múltiplos:

Decámetro cúbico: $dam^3 = 10^3\ m^3$
Kilometro cúbico: $km^3 = 10^9\ m^3$
Miles de metros cúbicos: $Mm^3 = 10^3\ m^3$
Millones de metros cúbicos: $MMm^3 = 10^9\ m^3$
Miles de pies cúbicos (MPC) $= 10^3\ f^3$
Millones de pies cúbicos (MMPC) $= 10^6\ ft^3$
Miles de barriles (MB) $= 10^3$ brr
Millones de barriles (MMB) $= 10^6$ brr

Recuadro 44. Equivalencia de unidades de energía que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente			
	Joule	Mega joule	Kilowatt-hora	Megawatt-hora
Joule (J)	1	0.000001	$2.7778X10^{-7}$	$2.7778X10^{-10}$
Mega joule (MJ)	1 000 000	1	0.2778	0.0002778
Kilowatt-hora (KWh)	3 600 000	3.6	1	0.001
Megawatt-hora (MWh)	3 600	0.0036	1 000	1

Recuadro 45. Equivalencia de unidades de potencia que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente		
	Watt	Kilowatt	Megawatt
Watt (W)	1	0.001	0.000001
Kilowatt (KW)	1 000	1	0.001
Megawatt (MW)	1 000 000	1 000	1

Recuadro 46. Equivalencias de unidades utilizadas en la NOM-085-SEMARNAT 2011

Unidad o parámetro		=
MJ	Megajoule	10^6 J
GJ	Gigajoule	1 000 MJ
MJ	Megajoule	239 kcal
MJ	Megajoule	0,277 kWh
cal	Caloría	4,187 J
kWh	kilowatt hora	3,6 MJ
MJ/h	Megajoule/hora	948,4127 Btu
Btu	Unidad Térmica Británica	0,252 kcal
CC	Caballo caldera	35,3 MJ/h
CC	Caballo caldera	9,8055 kWh
Atm	Atmósfera (760 mmHg)	101 325 pascal (Pa)
lb/MBtu	libra por millón de Btu	429 g/GJ
1 ppm	de SO_2 (bióxido de azufre, a 25°C y 1 Atm)	2,62 mg/m^3
1 ppm	de NO_X (óxidos de nitrógeno, a 25°C y 1 Atm)	1,88 mg/m^3
1 ppm	de CO (monóxido de carbono, a 25°C y 1 Atm)	1,14 mg/m^3

ANEXO VI

MODELO SUGERIDO DE BITÁCORA DE RESIDUOS PELIGROSOS

El trámite de *Bitácoras de generación de residuos peligrosos* (SEMARNAT-07-027-A), es un trámite de conservación, es decir, aunque no se presenta en la SEMARNAT, el interesado debe de conservar la información en su poder conforme lo establece el artículo 75 del Reglamento de la LGPGIR. A continuación se presenta un ejemplo de bitácora, conforme lo establece el artículo 71 del Reglamento de la LGPGIR. El presente modelo es únicamente ilustrativo y no restrictivo.

Recuadro 47. Campos de la bitácora sugerida para residuos peligrosos

SEMARNAT
SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

SUBSECRETARÍA DE GESTIÓN PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL

DIRECCIÓN GENERAL DE GESTIÓN INTEGRAL DE MATERIALES Y ACTIVIDADES RIESGOSAS

BITÁCORAS DE RESIDUOS PELIGROSOS

Generación												Almacena-miento temporal		Manejo		
Nombre del residuo peligroso	Cantidad generada (Ton)	Características de peligrosidad del residuo-Código de peligrosidad de los residuos (CPR)										Área o proceso de generación	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Fase de manejo siguiente a la salida del almacén	Prestador de servicio	
		C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M					Nombre, denominación o razón social	Número de autorización
Total		Nombre del responsable técnico de la bitácora															

Se debe considerar que la bitácora puede ser un documento manuscrito (siempre que la información sea legible) o electrónico. Además, la información contenida en la bitácora debe ser fidedigna y se asentará para cada entrada y salida del almacén temporal dentro del periodo comprendido de enero a diciembre de cada año.

ANEXO VII

LISTADO DE SUSTANCIAS SUJETAS A REPORTE DE COMPETENCIA FEDERAL REGISTRO DE EMISIONES Y TRANSFERENCIA DE CONTAMINANTES SEGÚN LA NOM-165 SEMARNAT 2013

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	2 500	1 000
1,1,2,2-Tetracloroetano	79-34-5	5 000	1 000
1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoretano (CFC-113)	76-13-1	2 500	1 000
1,1,2-Tricloroetano	79-00-5	5 000	1 000
1,1-Dicloro-1-Fluoretano (HCFC-141b)	1717-00-6	5 000	1 000
1,2-Diclorobenceno	95-50-1	5 000	1 000
1,2-Dicloroetano	107-06-2	5 000	1 000
1,3-Dicloro-1,1,2,2,3-Pentafluropropano (HCFC-225cb)	507-55-1	2 500	1 000
1,4-Diclorobenceno	106-46-7	5 000	1 000
1-Cloro-1,1-Difluoretano (HCFC-142b)	75-68-3	5 000	1 000
2,2-Dicloro-1,1,1-Trifluoroetano (HCFC-123)	306-83-2	5 000	1 000
2,3,4,6-Tetraclorofenol	58-90-2	5 000	1 000
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	2 500	1 000
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	2 500	1 000
2,4-Dinitrotolueno	121-14-2	5 000	1 000
2-Cloro-1,1,2,2-Tetrafluoroetano (HCFC-124)	2837-89-0	5 000	1 000
2-Etoxietanol (Ter Monoetílico del Etilenglicol)	110-80-5	2 500	100
2-Nitropropano	79-46-9	2 500	100
3,3-Dicloro-1,1,1,2,2-Pentafluoropropano (HCFC-225ca)	422-56-0	2 500	1 000
4,6 Dinitro-O-cresol	534-52-1	2 500	100
4-Amino difenilo	92-67-1	2 500	1 000
4-Nitrodifenilo	92-93-3	2 500	1 000
9-Clorotrifluorometano (CFC-13)	75-72-9	5 000	1 000
Acetaldehído	75-07-0	2 500	100
Ácido 2,4 diclorofenoxiacético	94-75-7	2 500	100
Ácido sulfhídrico	7783-06-4	5 000	1 000
Acrilamida	79-06-1	2 500	100
Acrilonitrilo	107-13-1	2 500	100
Acroleína	107-02-8	2 500	100
Aldrin	309-00-2	50	100
Anilina	62-53-3	5 000	1 000
Arsénico	7440-38-2	5	1
Arsénico (compuestos)	S/C1	5	1
Asbesto	1332-21-4	5	1
Benceno	71-43-2	5 000	1 000
Bencidina	92-87-5	5 000	1 000
Beta-naftalina	91-59-8	50	100
Bifenilo	92-52-4	5 000	1 000
Bifenilos policlorados	1336-36-3	5	Cualquier cantidad
Bióxido de carbono	124-38-9	NA	100 000
Bióxido de nitrógeno	10102-44-0	NA	100 000

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
Bromoclorodifluorometano (Halón 1211)	353-59-3	5 000	1 000
Bromoformo	75-25-2	2 500	1 000
Bromotrifluorometano (Halón 1301)	75-63-8	5 000	1 000
Bromuro de Metilo	74-83-9	5 000	1 000
Butadieno (1,3 Butadieno)	106-99-0	5 000	100
Cadmio	7440-43-9	5	1
Cadmio (compuestos)	S/C2	5	1
Cianuro inorgánicos/orgánicos	57-12-5	5 000	100
Clordano	57-74-9	5	100
Clorobenceno (monoclorobenceno)	108-90-7	5 000	1 000
Clorodifluorometano (HCFC-22)	75-45-6	5 000	1 000
Cloroformo	67-66-3	5 000	1 000
Clorometano	74-87-3	5 000	1 000
Cloropentafluoroetano (CFC-115)	76-15-3	5 000	1 000
Cloruro de Metileno	75-09-2	5 000	1 000
Cloruro de Vinilo	75-01-4	5 000	1 000
Cromo (compuestos)	S/C3	5	1
DDT	50-29-3	5	100
Dibutilftalato	84-74-2	5 000	100
Diclorodifluorometano (CFC-12)	75-71-8	5 000	1 000
Diclorotetrafluoroetano (CFC-114)	76-14-2	5 000	1 000
Dieldrin	60-57-1	5	100
Dioxano (1,4 dioxano)	123-91-1	5 000	100
Dióxido de cloro	10049-04-4	5 000	100
Endosulfan	115-29-7	5	100
Endrin	72-02-8	5	100
Epiclorohidrina	106-89-8	5 000	1 000
Estireno (Fenil etileno)	100-42-5	5 000	1 000
Eter bis-cloro metílico	542-88-1	2 500	1 000
Fenol	108-95-2	5 000	1 000
Formaldehído	50-00-0	5 000	100
Heptacloro	76-44-8	5	100
Hexacloro-1,3-butadieno	87-68-3	2 500	1 000
Hexaclorobenceno	118-74-1	5	1 000
Hexaclorociclopentadieno	77-47-4	5 000	1 000
Hexacloroetano	67-72-1	5 000	1 000
Hexafluoruro de azufre	2551-62-4	5 000	Cualquier cantidad
Hidracina	302-01-2	5 000	100
Hidrobromofluorocarbonos (HBFC)	S/C7	100	1 000
Hidrofluorocarbonos	S/C8	100	1 000
Lindano (HCH)	58-89-9	5	100
Mercurio	7439-97-6	5	1
Mercurio (compuestos)	S/C4	5	1
Metano	74-82-8	NA	100 000
Metil paration	298-00-0	5	100
Metoxicloro	72-43-5	50	100
Mirex	2385-85-5	5	100
Níquel (compuestos)	S/C5	5	1

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
Nitrosodimetilamina	62-75-9	2 500	100
Óxido nitroso	10024-97-2	NA	100 000
Pentaclorofenol	87-86-5	2 500	1 000
Perfluorocarbonos	S/C9	100	1 000
Piridina	110-86-1	5 000	1 000
Plomo (compuestos)	S/C6	5	1
Tetracloruro de carbono	56-23-5	5 000	1 000
Toluen diisocianato	26471-62-5	5 000	1 000
Toxafeno	8001-35-2	5	100
Tricloro benceno	120-82-1	5 000	1 000
Tricloroetileno	79-01-6	5 000	1 000
Triclorofluoroetano (CFC-11)	75-69-4	5 000	1 000
Warfarina	81-81-2	5	100
Dioxinas	S/C10	Cualquier cantidad	Cualquier cantidad
Furanos	S/C11	Cualquier cantidad	Cualquier cantidad

Nota 1: Son 93 sustancias RETC del antiguo acuerdo, más el Ni, Cr y Pb que se incluían como compuestos de Ni, Cr y Pb, por lo que totalizan 96 más 104 nuevas sustancias RETC
Nota 2: Las siguientes 11 sustancias, presentes en el acuerdo secretarial, no lo están en la NOM-165 SEMARNAT 2013: 1,1,1-Tricloroetano, 1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoretano (CFC-113), 9-Clorotrifluorometano (CFC-13), Bromoclorodifluorometano (Halón 1211), Bromotrifluorometano (Halón 1301), Cloropentafluoroetano (CFC-115), Diclorodifluorometano (CFC-12), Diclorotetrafluoroetano (CFC-114), Hidrobromofluorocarbonos (HBFC), Tetracloruro de carbono, Triclorofluoroetano (CFC-11)
Nota 3: En el listado anterior de sustancias RETC, el HCN se incluia en los “cianuros”
Nota 4: En el listado anterior de sustancias RETC, el $K_2Cr_2O_7$ se incluía en “cromo y sus compuestos”
Nota 5: En el antiguo acuerdo las dioxinas y furanos están juntos en una sola categoría, ahora son dos
Nota 6: El cero “0” indica que se debe reportar desde cualquier cantidad

BIBLIOGRAFÍA

AFCP. 2011. Tecnologia: antecendentes, reacciones. Asociación de Fabricantes de Cemento Portland, Argentina. [Online] 2011. http://www.afcp.org.ar/index3.php?IDM=15&IDSM=13.

Aguilera, Nicolás. 1989. *Tratado de Edafología de México.* México D.F. : Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, 1989. 968-036-0454-4.

ASOCEM. 2007. Estadísticas internacionales; producción de cemento en el mundo. *Asociación de productores de cemento, Perú.* [Online] 2007. [Cited: 2 8, 2011.] http://www.asocem.org.pe/SCMRoot/prod_mund_cem.htm.

ATSDR. 2007. Resumen de salud pública. Acroleina. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA.* [Online] 08 2007. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs124.html.

Calveras, Oriol Passola. 2006. Modelo de inventario de emisiones industriales de España 2004. *Anexo A. Descripción de contaminantes.* [Online] 06 2006. upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/2956/2/54309-3.pdf.

CANACEM. 2011. Historia del cemento. *Cámara Nacional del Cemento, México.* [Online] 2011. http://www.canacem.org.mx/la_industria_historia.htm#.

García, Gabriel. 2008. *Proceso de producción de cemento portland.* México, D.F. : UNAM, 2008.

INE-SEMARNAT. 2005. Sistema de publicaciones del INE. *Guía de elaboración y usos de inventarios de emisiones.* [Online] 05 2005. www.ine.gob.mx/publicaciones/download/457.pdf.

IPCC. 2003. *Balance Nacional de Energía y Factores de Emisión.* s.l. : IPCC, 2003.

LENNTECH. 2010. Desifectantes Químicos. *Water Treatement Solutions.* [Online] diciembre 2010. [Cited: diciembre 16, 2010.] http://www.lenntech.es/procesos/desinfeccion/quimica/desinfectantes.htm.

Marchan, Carmen. 2007. Panorama minero actual. *Instituto de Geologia y Mineria Español, España.* [Online] 2007. http://www.igme.es/internet/PanoramaMinero/actual/yeso07.pdf.

Medellin, Pedro. 2001. TERMOELECTRICAS. UNA PROPUESTA PARA DARLE VIABILIDAD A LA CIUDAD: AGUA Y ATMÓSFERA. *Pulso.* 2001, Sección Ideas.

NOM-040. 2004. *PROTECCIÓN AMBIENTAL-FABRICACIÓN DE CEMENTO HIDRÁULICO-NIVELES MÁXIMOS DE EMISIÓN A LA ATMÓSFERA. Modificacion D.O.F. 20 abril 2004.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Protección Ambiental, 2004.

NPI. 2008. *Emission estimation technique manual for cement manufacturing.* s.l. : National Pollution Inventory, Australia, 2008.

—. 2008. Emission estimation technique manual for combustion engines. *National Pollutant Inventory Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [Online] 06 2008. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/combustion-engines.pdf.

—. 2003. Emission estimation technique manual for lime and dolomite manufacturing Version 1.1. *National Pollutant Inventory Australian Government, Department of the*

Environment, Water, Heritage and the Arts. [Online] 09 2003. National Pollutant Inventory.
—. 2004. Emission estimation technique manual for plasterboard and plaster manufacturing version 1.2. *ational Pollutant Inventory Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [Online] 06 2004. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/plaster.pdf.
—. 2010. Emission estimation technique manuals. *Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [Online] National Pollutant Inventory, 2010. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/index.html.
PNUMA. 2005. *Instrumental Normalizado para la Idenficicación y Cuantificación de Dioxinas y Furanos.* s.l. : Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2005.
—. 2005. *Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos v2.1.* s.l. : PNUMA división TIE dentro del marco del IOMC, 2005.
Ramones, Jhoanna. 2010. Producción de cal y cemento, temas 2 y 3. *Slideshare.net.* [Online] 2010. http://www.slideshare.net/jhoaramones/tema-2-y-3-cal-y-cemento.
SEMARNAT. 2010c. *Instrumentos Jurídicos del RETC.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2010c.
—. 2007. *Manual para la evaluación técnica y normativa de la LAU.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2007.
Textoscientificos. 2011. Cal y Yeso. *Textos cientificos.* [Online] 2011. http://www.textoscientificos.com/quimica/cales/usos-obtencion-yeso-cal.
USEPA. 1998b. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 4.3 Waste Water collection, treatment and storage.* Washington : US goverment printing office, 1998b.
—. 2000d. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 5.1 Petroleum refining.* Washington : US Goverment printing office, 2000d.
—. 2008. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 5.2 Transportation and marketing of petroleum liquids.* Washington : US Goverment printing office, 2008.
—. 2006a. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 7.1 Volatile Liquid storage tanks emissions estimate.* Washington : US Goverment printing office, 2006a.
—. 1995c. *Emission Factor documentation for AP-42 section 11.16 (formely 8.14) Gypsum manufacturing.* Washington : US Goverment printing office, 1995c.
—. 1995d. *Emission Factor documentation for AP-42 section 11.17 Lime manufacturing.* Washinton : US goverment printing office, 1995d.
—. 1995a. *Emission Factor Documentation for AP-42, section 11.6 Portland Cement Manufacturing Final Report.* Washington : US Government printing office, 1995a.
—. 2005. SPECIATE Data Browse: SPECIATE 4.2. *Gas Profile Table:External Combustion Boiler - Natural Gas.* [Online] 05 2005. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2008. Speciate Data Browser. *PM Profile table:steel electric arc furnace.* [Online] Environmental Protection Agency, United States, 11 2008. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2012. *WebFIRE service of emission factor compilation.* s.l. : USEPA WebFIRE, 2012.

WRI. 2005. *Calculation tool for direct emissions of stationary combustion. Calculation worksheets.July 2005. Version 3.0.* s.l. : WRI y WBCSD, 2005.

SEMARNAT

SECRETARÍA DE
MEDIO AMBIENTE
Y RECURSOS NATURALES

GUÍA PARA LA ELABORACIÓN DE LA CÉDULA DE OPERACIÓN ANUAL

Industria Metalúrgica

Subsectores

CA-11	CA-7F	CA-7Q	CA-LJ
CA-12	CA-7I	CA-7S	CA-LK
CA-13	CA-7J	CA-7T	CA-M8
CA-14	CA-7L	CA-7Z	CA-MD
CA-15	CA-7M	CA-8C	CA-MJ
CA-17	CA-7N	CA-8Z	CA-MK
CA-68	CA-7P	CA-A2	CA-ND

CONTENIDO

Introducción	3
Identificación de los Sujetos Obligados a Presentar la COA y partes de ésta a capturar	6
Datos de Registro	11
Industria Metalúrgica	16
Información Técnica General	183
Registro de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera	197
Registro de Descargas (emisiones) a Cuerpos de Agua y Transferencias de Contaminantes en el Agua	248
Registro de la Generación, Manejo y Transferencia de Residuos Peligrosos	258
Emisión y Transferencia de Contaminantes	270
Anexo I. Factores de Emisión del Sector	295
Anexo II. Factores de Emisión de Combustión	324
Anexo III. Resumen de la Generación de Contaminantes en el Sector de Metalurgia	358
Anexo IV. Regulación y Normas Aplicables	397
Anexo V. Conversión de Unidades	399
Anexo VI. Modelo Sugerido de Bitácora de Residuos Peligrosos	401
Anexo VII. Listado de Sustancias Sujetas a Reporte de Competencia Federal para el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes según la NOM-165 SEMARNAT 2013	402
Bibliografía	404

INTRODUCCIÓN

Para que un estado tome decisiones adecuadamente, se necesita contar con información suficiente y confiable, por tal motivo, es de suma importancia para nuestro país, contar con ésta en materia ambiental, la cual, permita el diseño de políticas de protección al medio ambiente. A través de la Cédula de Operación Anual (COA), la SEMARNAT recopila información sobre las emisiones y trasferencias de contaminantes al aire, agua, suelo y de residuos peligrosos, que los establecimientos reportan anualmente.

Con la información provista en la COA se integran una cantidad cada vez mayor de productos útiles como: los inventarios de Sustancias Químicas, Residuos Peligrosos, Gases de Efecto Invernadero (GEI), Contaminantes Criterio y el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) a través del cual se conoce la identidad y cantidad de las sustancias que contaminan el aire, el agua y el suelo, así como la localización exacta de las fuentes que las generan.

La calidad de la información de la COA y el RETC, son por tanto indispensables, no sólo para que las autoridades diseñen y establezcan políticas ambientales eficaces, sino para que la propia industria evalúe sus procesos productivos y sistemas de administración ambiental.

A inicios del 2016, la COA sigue en mejora continua, como lo ha estado desde su creación, para quedar a la altura de los cambios y necesidades de México. Recientemente, han ocurrido tres cambios sumamente importantes que han sido motivo de una actualización general de esta guía: el primero es la publicación de la NOM-165 SEMARNAT 2013, que establece la (nueva) lista de sustancias sujetas a reporte para el registro de emisiones y transferencia de contaminantes, publicada en el Diario Oficial de la Federación (DOF); el segundo es la actualización del formato de la COA, mismo que se detalla en el documento “Formato e instructivo de la COA”, publicado en el DOF el 14 de Agosto del 2015 y el tercero es el cambio de plataforma (digital), pasando de la conocida “aplicación local” que se descargaba a la aplicación “Web” en línea.

La NOM-165 SEMARNAT 2013 contiene una lista de 200 sustancias RETC, de las cuales 104 son nuevas respecto al “acuerdo secretarial” previo. Esta lista surgió después de un arduo trabajo entre diversas instituciones del Estado, representantes de la industria y especialistas en la materia para incluir aquellas a las que vale la pena dar seguimiento y regular según los intereses y metas del Estado Mexicano con la intención de promover e impulsar un desarrollo sustentable. Ahora la lista es mayor y por ende fue necesario incluir estos cambios en la presente guía.

La reestructuración y rediseño del Formato de la COA que la SEMARNAT hizo, fue para actualizarlo e integrar en él los campos de información y demás características necesarias para recopilar la información que el Estado Mexicano necesita hoy en día en sus diferentes instituciones como: la Secretaría de Energía (SENER), la Comisión

Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE), la Secretaría de Salud (SSA), el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) para que cada una de ellas tenga la información que necesita para cumplir sus funciones y en conjunto impulsar el desarrollo sustentable de la Nación Mexicana.

El sustento Legal y Jurídico de este nuevo formato, es claro y robusto, basándose principalmente en: el Artículo 72 del Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPyGIR), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2015, en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 17 y 21 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera (PyCCA), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 9 y 10 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes, en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; los Artículos 3, 4 y 12 del Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de Registro Nacional de Emisiones, publicado en el DOF el 28 de octubre del 2014.

Por último, la decisión de pasar el Formato de la COA a un plataforma WEB fue tomada debido al aumento en la cantidad de información solicitada, la complejidad de la misma, al número de sujetos obligados a reportarla, de usuarios de la información, de la complejidad del procesado de la información y necesidad de un medio más seguro y confiable para el manejo de la información. Esta plataforma ofrece mejores condiciones para que la COA se maneje eficientemente, con seguridad y pueda alcanzar todo el potencial que ofrece a la sociedad, a los empresarios y a las autoridades. La creación de la COA “Web”, fue realizada por la SEMARNAT en conjunto con el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) y con asesores sobre el “nuevo” Formato de la COA antes mencionado y sobre el procesado de datos.

La plataforma Web de la COA, entre otros detalles, es ahora solo vía Web, siendo un trámite 100% digital y a través de internet (registro, captura y presentación), la aplicación, identifica y notifica al usuario las obligaciones y tablas a reportar; utiliza la firma electrónica del SAT para validar el reporte; permite importar datos desde archivos CVS de Excel, cuenta con ayuda en línea y centraliza la información en una y mejor base de datos para la recepción, manejo y proceso de la información.

En esta nueva y mejorada versión de la COA, también se ha buscado minimizar los errores que en los últimos 10 años se han encontrado identificado que para el sector químico corresponden a las siguientes causas: ausencia de información 39%, errores de cálculo o valores fuera de intervalo 23%, incongruencias entre los datos de reporte o la interpretación equivocada de la información solicitada 38% sobre el total de inconsistencias de la información reportada por empresas de este sector. No

obstante, sigue siendo imprescindible que las personas y empresas que cargan su información en ella, lo hagan con conocimiento de causa y de la manera apropiada, por lo que la SEMARNAT sigue capacitando a los establecimientos sujetos a reporte a través de cursos, talleres, videoconferencias, asesorías vía telefónica y por correo electrónico, además de desarrollar diversos instrumentos para apoyar al sector industrial en la correcta elaboración de la COA.

Con el fin de cubrir las necesidades de capacitación solicitadas a la SEMARNAT y apoyar a los establecimientos en el correcto reporte de la COA, se desarrollaron y recientemente se actualizaron estas “Guías para la Elaboración de la COA”, una para cada sector industrial de Jurisdicción Federal en Materia de Atmósfera.

La presente guía, es una actualización de la anterior contemplando los nuevos elementos y cambios descritos anteriormente, contiene una descripción de la información necesaria para elaborar la COA y las fuentes para obtenerla, el análisis de los errores detectados en el sector industrial y los ejemplos para solventarlos, las metodologías de estimación para determinar los valores que se capturarán, así como las aclaraciones pertinentes para evitar los errores comunes detectados en los reportes existentes. Finalmente el siguiente símbolo (con o sin recuadro amarillo) de alerta se usa para resaltar ciertos aspectos importantes en el texto:



Este símbolo se usará para resaltar algunos aspectos importantes para el reporte de la COA

IDENTIFICACIÓN DE LOS SUJETOS OBLIGADOS A PRESENTAR LA COA Y PARTES DE ÉSTA A CAPTURAR

El nuevo formato de la COA goza de más “tipos” de sujetos obligados a presentarla, por lo que es necesario aclarar quienes son los establecimientos que ahora tienen esta obligación, básicamente son los siguientes:

1. Fuentes Fijas de Jurisdicción Federal, que incluyen los 11 sectores Federales en materia de Atmósfera, a los que pertenece la **Industria Metalúrgica.**
2. Grandes generadores de residuos peligrosos (GGRP), que son aquellos que producen más de 10 toneladas por año. Algunas empresas de este sector también pueden ser GGRPs.
3. Manejadores de residuos peligrosos, que son las empresas que prestan el servicio de transporte, acopio, tratamiento y/o disposición final de residuos peligrosos y de remediación de suelos contaminados
4. Empresas que generan descargas de aguas residuales en cuerpos de agua considerados como “nacionales”.
5. Empresas o consolidados, sitios de trabajo y sustancias descritas en el Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de RENE que emitan más de 25,000 toneladas de CO_2 equivalente, considerando fuentes fijas y móviles.

Una vez que el usuario se ha identificado apropiadamente y ha logrado ingresar a la aplicación en línea, se ejecuta un algoritmo que ayuda a identificar qué secciones y tablas de la COA se deben presentar.

La clasificación del establecimiento requiere que el capturista conozca con detalle que es lo que se hace en su empresa o sitio de trabajo para poder seleccionar la actividad en las listas que se despliegan y contestar las preguntas complementarias.

Los documentos que pueden ser útiles para esta parte son los mismos que se mencionan como apoyo para la sección de “Datos Generales”, misma que contiene campos para identificar ante la SEMARNAT a la empresa y/o sitio de trabajo que presenta la COA. Se recomienda que el capturista esté debidamente capacitado para hacer la captura de la información y que conozca bien lo que se hace en la empresa.



Una vez se haya realizado la clasificación del establecimiento, no es posible volver atrás para editarla, por lo que es necesario hacerla apropiadamente en la primera vez

El la figura siguiente se muestra un esquema general del algoritmo que ejecuta la aplicación para clasificar el establecimiento.



Figura 1A. Estructura general del algoritmo de clasificación del establecimiento que reporta la COA que la aplicación ejecuta para habilitar las secciones y tablas que el establecimiento debe presentar.

Una vez que la clasificación del establecimiento esté hecha, la aplicación habilitará las secciones y tablas que son obligatorias y las que son opcionales de presentar.

En la siguiente serie de figuras, se muestra una relación entre los tipos de sujetos obligados a presentar la COA y las tablas de cada sección que la aplicación habilitará.

Los títulos en rojo son las nuevas tablas de cada sección, además, las tablas anteriores (en negro) han sido rediseñadas también, todas ellas se explicarán con detalle posteriormente.

Recuadro A1. Tablas de la **Sección I "Operación y Funcionamiento"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
1.1.1 Diagrama de funcionamiento						
1.1.2. Eventos programados y no programados						
1.2. Insumos						
1.2.1. Emisión de Clorofluorocarbonos, Hidroclorofluorocarbonos, Hidrofluorocarbonos, Perfluorocarbonos y Halocarbonos						
1.3. Productos, subproductos y productos intermedios						
1.3.1. Generación de energía eléctrica						
1.4 Consumo anual energético						
1.4.1. Consumo anual de energía eléctrica						
1.4.2. Descripción y actividad de la flota vehicular						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A2. Tablas de la **sección II "Registro de emisiones de contaminantes a la atmosfera"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
2.1.1. Características de maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes						
2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas						
2.1.3. Descripción de la actividad ganadera del sector agropecuario						
2.1.4. Descripción de las actividades de la industria petrolera						
2.2. Monitoreos de parámetros normados y específicos establecidos en autorizaciones						
2.3. Registro de emisiones anuales a la atmósfera						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A3. Tablas de la **sección III** "**Registro de descargas de contaminantes en el agua: a cuerpos de agua (emisiones) y transferencias (alcantarillado), tratamiento por terceros que tengan emisiones o transferencias**" de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
3.1. Fuentes de extracción y aprovechamiento de agua						
3.2. Descarga de aguas residuales						
3.3. Tratamiento y otras fuentes de abastecimiento						
3.4. Registro de parámetros, emisiones y transferencias en descargas de aguas residuales						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A4. Tablas de la **sección IV "Informe anual de generación, manejo de residuos peligrosos y suelos contaminados y reporte anual de transferencia de residuos peligrosos"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
4.1. Informe de generación, almacenamiento y manejo por el propio generador de residuos peligrosos						
4.2. Transferencia de residuos peligrosos						
4.3. Informe del manejo de residuos peligrosos de empresas prestadoras de servicios						
4.4. Seguimiento a las actividades de los Planes de Manejo de Residuos Peligrosos						
4.5. Tratamiento de suelos contaminados						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A5. Tablas de la **sección V "Registro de emisiones y transferencia de contaminantes (RETC) y prevención de la contaminación"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento						
5.2. Emisiones y Transferencias de Sustancias RETC por operación normal y eventos programados o no programados						
5.3. Información específica sobre manejo y/o disposición final de Residuos Peligrosos o de tratamiento de aguas residuales que contengan Sustancias RETC						
5.4. Acciones de prevención realizadas en la fuente						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales
EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A6. Tablas de la **sección VI** "**Registro de emisiones de gases o compuestos de efecto invernadero"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
6.1 Registro de gases o compuestos con efecto invernadero						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales
EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Considerando solo el tipo de procesos que existen en los 28 subsectores correspondientes al sector de Industria Metalúrgica, la aplicación habilitará las siguientes tablas:

1.- Obligatorias: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4.1, 1.4.2, 2.1.1, 2.1.2, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2, 3.4, 4.1, 4.2
2.- Opcionales: 1.1.2, 1.2.1, 1.3.1, 1.4.3, 3.3, 4.3, 4.4, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6

En algunos subsectores, varias tablas que son obligatorias pudieran aparecer como opcionales y viceversa, además pudiera habilitarse un juego diferente de tablas si el establecimiento cae dentro de más de una clasificación como sujeto obligado y/o está en una situación particular

DATOS DE REGISTRO

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección, se reportan los datos generales del establecimiento, así como las autorizaciones otorgadas por la SEMARNAT, para ello es necesario contar con una copia simple de los documentos oficiales de la empresa y del representante legal, que se detallan como documentos de soporte y de referencia en el siguiente recuadro, con la finalidad de que la información que se capture en la COA, sea verídica, confiable y actualizada.

Recuadro B. Información requerida para reportar el apartado de Datos de Registro

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
Identificación del establecimiento	• Año que se reporta • Nombre o razón social vigente • RFC • Nombre comercial • Número de Registro ambiental (NRA) • Datos del último cambio de razón social (fecha, NRA y/o nombre anterior • Registro único de personas acreditadas (RUPA) • Principal actividad económica del establecimiento • Clave del sistema de Clasificación Industrial de América del Norte (SCIAN)	• Registro Federal de Contribuyentes, RFC de la empresa • CURP del representante legal • Escritura pública • Número de Registro Ambiental, NRA otorgado por la SEMARNAT • RUPA otorgado por la Secretaría de la Función Pública si es que se tiene	• Año de actividades incorrecto, ⚠ Éste corresponde a las operaciones realizadas el año inmediato anterior, es muy importante actualizarlo • Nombre erróneo • Cambio de razón social, sin informar a la SEMARNAT. ⚠ En este caso, acudir a la SEMARNAT para solicitar la actualización de la LAU o la LF y el NRA, este último solo si el RFC cambió.
Autorizaciones del establecimiento	• En materia de atmósfera. # de Licencia ambiental Única (LAU) o # de licencia de funcionamiento (LF) • Aprovechamiento de aguas	• Licencia ambiental única (LAU), otorgada por la SEMARNAT otorgada a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Licencia de funcionamiento otorgada por la SEMARNAT otorgada	• No. de LAU o LF otorgada por otra autoridad, ⚠ se deberá de registrar sólo si fue otorgada por la SEMARNAT. Éstas solo se entregan a establecimientos de competencia federal en materia de atmósfera • Las empresas transportistas o de destino final de residuos no cuentan con autorización de la

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	nacionales.(# de autorización en concesión o asignación, dependencia emisora, volumen autorizado (m^3) • Descarga de aguas residuales (# de permiso, dependencia emisora, permiso de volumen de descarga (m^3) • Generación de Residuos Peligrosos (# de registro de generador) • Manejo de Residuos Peligrosos (# de autorización para la prestación del servicio, tipo de servicio autorizado)	a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Título de concesión o asignación otorgado por la Comisión Nacional del Agua • Permiso de descarga de aguas residuales otorgado por la CONAGUA Comisión Nacional del Agua • Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017) • Autorización como prestador de servicio de manejo de residuos peligrosos otorgada por la SEMARNAT	SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes • Los números de autorización especificados por el prestador del servicio de manejo de residuos no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo de residuos, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT • Los números de autorización especificados por el establecimiento para el tratamiento de suelos no existen o no están vigentes • El # de Registro de Generador (de residuos) corresponde al # de bitácora con que fue ingresado el trámite de Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017)
Representantes legales o persona física obligada del establecimiento	• Nombre y firma • CURP • Teléfonos • Correos electrónicos	• Firma electrónica que otorga el Sistema de Administración Tributaria (SAT) • Datos personales de el o los representantes legales	• Solo debe proporcionarse más de un representante legal en los casos en los que el poder notarial otorgado por la empresa requiera que la firma en la presentación de trámites sea de forma mancomunada
Domicilio del establecimiento	• Dirección (calle, # exterior, interior, colonia, CP, localidad, municipio, delegación, entidad federativa, teléfonos, correos electrónicos) • Domicilio y otros medios para oír y recibir notificaciones (mismos campos que para el domicilio) • Uso exclusivo de	• Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público • Correo electrónico, de preferencia el institucional u oficial	• Error en la dirección • Teléfonos y correos electrónicos incorrectos ⚠ La SEMARNAT informa a los establecimientos de asuntos relacionados con el reporte de la COA a través de estos medios, por eso es muy importante poner los correctos

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	la SEMARNAT para dirección y domicilio (tipo de vialidad, tipo de asentamiento humano, nombre del asentamiento humano)		
Ubicación geográfica	• Coordenadas geográficas del domicilio (latitud norte y latitud oeste en grados, minutos y segundos, altura respecto al nivel del mar en metros) • Universal Transversal de Mercator (UTM) (X, Y, Zona UTM, DATUM)	• Cartas topográficas de INEGI escala 1:50 000 • Clave de catastro o cualquier otra autorización que la autoridad competente haya otorgado y que contenga las coordenadas geográficas o UTM • Espacio digital geográfico de la SEMARNAT http://infoteca.la SEMARNAT.gob.mx/ website/Retc/retc/vie wer.htm	• Error u omisión del registro de coordenadas geográficas
Datos del personal del establecimiento	• # total de empleados administrativos • # total de obreros en planta • # de empleados para el cuidado del ambiente (empleados verdes[1]), actividad realizada por el empleado verde	• Nómina de la empresa • Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público	• Omisión de datos de número de empleados • Omisión del dato de semana de trabajo en planta
Tipo de operación que tuvo el establecimiento	• Tipo de operación (marcar opción: año completo, operó parcialmente, solo actividades de mantenimiento, operó de forma intermitente, No operó) • Si no se operó el año completo, indicar el período	• Bitácora de operación • Programas de mantenimiento	• Omisión del dato de horas y/o semanas trabajadas

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	de actividades (fecha inicial, fecha final) • Horas y semanas de trabajo (actividad principal) en planta (# de horas y semanas) • Fecha de inicio de operación de la planta (día, mes, año)		
Capital, matriz y/o corporativo asociado al establecimiento	• Participación del capital (marcar opción: solo nacional, mayoría nacional, mayoría extranjero, solo extranjero) • Nombre de la cámara o asociación a la que pertenece y # de registro de la misma • Datos de la compañía matriz o corporativo (nombre, país, estado o provincia, # Dun & Brandstreet) • Listado de instalaciones consideradas en el reporte consolidado[2] de compuestos y gases de efecto invernadero • Anexar el dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE	• Acta constitutiva de la empresa • Registro ante cámaras o asociaciones. Si hay más de una especificar la que sea más relevante • Dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE • El número Dun & Brandstreet es un código de nueve dígitos que identifica y enlaza a todas las compañías de la base de datos dispersas en el mundo, se puede buscar en la documentación de la empresa • Inventario de instalaciones • Para el reporte consolidado se debe incluir los nombres de las instalaciones, sucursales, locales y lugares donde se almacenan mercancías o sitios que reportan compuestos y gases de efecto invernadero que se incluyen en éste	

Notas generales

Nota 1: En este nuevo formato, existe la opción de compartir la información proporcionada con el INEGI para fines estadísticos, la aplicación preguntará al usuario si lo autoriza o no.

Nota 2: En este nuevo formato, el registro de todas las autorizaciones se hace en esta sección y no en las que son destinadas a información técnica como la 3 y 4 como lo pedía el formato anterior

Notas particulares

[1] Los **empleados verdes** son aquellos que realizan actividades que contribuyen substancialmente a preservar y/o restablecer la calidad del medio ambiente, cuyas actividades pueden incluir: medir, controlar o disminuir emisiones de contaminantes atmosféricas (EA), medir, controlar, disminuir o tratar aguas residuales (AR), medir controlar, disminuir, tratar, manejar o trasladar residuos sólidos, peligrosos y de manejo especial (RE), medir, prevenir y controlar radiación (RA), investigación y desarrollo (estudios o proyectos), enfocadas a la reducción de emisiones (aire, agua, suelo), residuos (peligrosos, sólidos municipales, manejo especial) (EP) y otras actividades de protección ambiental (OP)

[2] El **reporte consolidado** de emisiones de compuestos y gases de efecto invernadero, solo aplica para los Sectores de transporte, agropecuario, residuos y comercio y servicios.

LA INDUSTRIA METALÚRGICA

El sector de “metalurgia” comprende todas las actividades relacionadas con la extracción de minerales de metales, obtención de estos, fundición, refinado, laminación (primaria y secundaria), elaboración de productos (herramientas, maquinaria industrial, agrícola, postes, varillas, monedas, pilas, acumuladores etc.), tratamientos térmicos de metales y de reciclado de materiales que incluye la clasificación, selección, limpieza, tratamiento previo y fundición de chatarra, acumuladores y baterías.

Los materiales presentes en esta industria son los minerales de origen como óxidos, carbonatos sulfuros, silicatos entre otros y en productos, metales ferrosos (por ejemplo, aleaciones de hierro y acero) y no ferrosos (aleaciones de aluminio, cobre, zinc, plomo, plata, oro etc.), los insumos utilizados son muy variados y dependen de la actividad a realizarse en concreto, por mencionar algunos ejemplos se tienen aceites térmicos, fundentes, inhibidores y activadores (de flotación), aleantes entre otros. El consumo de energía varía según los procesos involucrados aunque en general el consumo es considerado alto.

Puesto que el sector de metalurgia es muy basto, fue necesario seleccionar aquellos subsectores que tienen una mayor importancia, siendo, para empezar, aquellos se incluyan en lo que se conoce como “siderúrgicas integradas” ya que éstas no tienen un subsector propio y sus diferentes procesos caen en varios de ellos, el siguiente recuadro muestra la relación de dichos procesos con el correspondiente subsector en donde se incluyen.

Recuadro 1. Procesos que pueden conformar una siderúrgica integrada, que además se explican en el presente documento y la relación que guardan con la clasificación industrial de la legislación mexicana

Unidad o proceso	Subsector correspondiente
Extracción y beneficio de mineral de carbón	68 producción de coque y otros productos derivados del carbón
Extracción y beneficio de mena de hierro	11 Minería de hierro
Coquización	68 producción de coque y otros productos derivados del carbón
Sinterizado	
Peletizado	11 Minería de hierro (por lo regular)
Alto Horno	
Reducción (del Fe) durante la fusión	
Pretatamiento del metal de primera fusión (arrabio)	
Horno básico de oxígeno (BOF)	

Unidad o proceso	Subsector correspondiente
Reducción directa de hierro	
Horno de arco eléctrico (EAF)	
Preparación y fundición de chatarra de hierro	LJ Fundición de chatarra de fierro, de aluminio, de bronce, de plomo y de otros materiales metálicos
Metalurgia secundaria	
Colada (continua o algún otro sistema)	Generalmente se incluye en el subsector de moldeo o laminación según corresponda
Laminación en caliente	7F Laminación primaria de hierro y acero
Laminación en frio	7I Laminación secundaria de hierro y acero
Fundición	7T Fundición y moldeo de piezas de hierro y acero
Moldeo	7T Fundición y moldeo de piezas de hierro y acero
Tratamientos térmicos	MD Tratamientos térmicos de piezas metálicas
Tratamientos termoquímicos	MD Tratamientos térmicos de piezas metálicas
Corte de metales (Información de apoyo ya que se lleva a cabo a lo largo de la industria metalúrgica)	Ninguno en particular
Soldadura de metales (Información de apoyo ya que se lleva a cabo a lo largo de la industria metalúrgica)	Ninguno en particular
Tratamiento y reciclo de gases (de alto horno, BOF, EAF, etc.)	Ninguno en particular
Manejo de escorias	Ninguno en particular
Recuperación de subproductos valiosos como NH_3, benzol (con BTX), $(NH_4)_2SO_4$, etc.	Varia.
Tubos	7J Producción de tubos de acero

Nota: La sub sección de “minería” del presente documento tiene información general para esta actividad y sirve de apoyo para la explicación de la minería de Pb y Zn (subsector 14), la de hierro (subsector 11) y la de carbón. Así como también pude servir de base para la minería de otros materiales que se incluyen en subsectores como el “MK” (Minería de otros materiales no ferrosos), “12” (Minería de oro), “15” (Minería de cobre y níquel), “MJ” (minería de plata), “17” (Minería de manganeso) y “13” (Minería de mercurio y antimonio) y otros materiales que no tienen un subsector industrial particular (Cr, Cd, Sn, W, etc.) La minería de los metales anteriores no se detalla aquí como el caso del plomo y zinc dada la gran diversidad de éstos.

Para el caso de empresas más pequeñas que hagan alguna actividad que caiga en alguno de los subsectores anteriores, la explicación puede servir, al menos en lo general (sin sustituir a su propio proceso).

Para los metales no ferrosos, se incluyó lo correspondiente al aluminio, que es el de mayor importancia, en el siguiente recuadro se muestra la relación entre los procesos incluidos en este documento y el correspondiente subsector en el que se incluyen.

Recuadro 2. Procesos de metales no ferrosos que se incluyen en el presente documento y la relación que guardan con la clasificación industrial de la legislación mexicana

Unidad o proceso	Subsector correspondiente
Proceso Bayer para obtener alúmina a partir de bauxita	7L Afinación y refinación de otros materiales no ferrosos
Proceso Hall-Heroult para obtener aluminio metálico (fundido) primario a partir de alúmina (reducción electrolítica)	7L Afinación y refinación de otros materiales no ferrosos
Elaboración de ánodos de carbón (coque) para reducción electrolítica de alúmina	68 producción de coque y otros productos derivados del carbón
Pre tratamiento de chatarra de aluminio	LJ Fundición de chatarra de fierro, de aluminio, de bronce, de plomo y de otros materiales metálicos
Fusión de chatarra	LJ Fundición de chatarra de fierro, de aluminio, de bronce, de plomo y de otros materiales metálicos
Refinación y afinación de aluminio (primario y secundario)	7L Afinación y refinación de otros materiales no ferrosos
Fundición y moldeo de piezas de aluminio (primario y secundario)	ND Fundición y moldeo de metales no ferrosos
Laminado de aluminio	7Q Afinación y laminación de aluminio
Tratamientos térmicos (incluidos generalmente en la laminación)	MD Tratamientos térmicos de piezas metálicas

Respecto a las actividades de los subsectores 7P “Laminación de cobre y sus aleaciones” y el 7M “Laminación de otros metales no ferrosos” incluyen procesos que, para el nivel de explicación de este documento (al menos) son similares a los explicados para la laminación de hierro y acero.

Respecto a las actividades de construcción de maquinaria, se tiene una descripción general que aplica para los subsectores 8J “Fabricación de maquinaria y equipo para

diversos usos industriales" y el LK "Fabricación de maquinaria para uso agrícola y ganadero". La información de corte y soldadura de metales y tratamientos de mejora (térmicos, termoquímicos), expuestos en metalurgia férrea sirven de apoyo. Los tratamientos químicos y electroquímicos de superficie (referidos comúnmente como "galvanoplastia") que también se aplican en este sector, se ven en la guía del sector químico.

Finalmente, las actividades correspondientes a los subsectores ND "Fundición y moldeo de metales no ferrosos", 7Z "Producción de herramientas de mano", M8 "Fabricación de trofeos y medallas" y el A2 "Acuñación de monedas" tienen una gran similitud (al menos para este nivel de explicación) con las correspondientes a fundición y moldeo de metales ferrosos, correspondientes al sector 7T por lo que se puede recurrir a esta última como referencia.

En esta parte del documento, se dará una breve descripción de los procesos llevados a cabo por esta industria según la división por los subsectores industriales antes mencionados, los procesos incluidos son los que se consideran representativos ya que un análisis detallado de la tecnología usada y sus posibles alternativas y variables queda fuera del alcance de esta guía. Si bien las descripciones de proceso no substituyen a las que cada centro de trabajo tiene, pueden servir de apoyo para llenar el apartado 1.1 de la COA que pide un "Diagrama de Operación y Funcionamiento" de la planta o centro de trabajo.

Ya que a lo largo de los procesos descritos, se tienen equipos de combustión en donde los gases producidos solo dependen del combustible usado, en el anexo III se muestra una recopilación de los contaminantes característicos producidos según el combustible usado, de acuerdo con la base de datos SPECIATE 4.2 de la EPA y en el anexo II se pueden consultar los factores de emisión del IPCC para gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4, N_2O).

Algunas palabras que conviene definir puesto que se utilizan frecuentemente en el texto son (Proesmin, 2006):

Minería

Colas: Las partes o parte, de cualquier material fluido que es rechazado o separado, de muy bajo valor o nulo. El material rechazado generado durante el proceso de la mena.

Ganga: material inútil que envuelve y acompaña a los minerales de valor, material estéril que es desechado.

Mena ("ore" en inglés): acumulación de minerales valiosos y recuperables por algún metalúrgico.

Pulpa: Mena o mineral que ha sido chancado y molido y se encuentra preparado con los reactivos listo para su proceso en las celdas de flotación.

Veta: Fisura, falla o rajadura de una roca que contiene minerales que migraron hacia arriba, provenientes de alguna fuente no superficial.

Veta: (yacimiento): cuerpos de mineral en forma alargada, limitados por planos irregulares de rocas denominadas "cajas". Generalmente en posición vertical, si la veta es horizontal se le llama “manto”.

Yacimiento: es el lugar en donde se encuentra el mineral de interés (mena), aunque generalmente el significado se restringe al cuerpo de mena (“orebody”).

Proceso de metales, posterior a la extracción y concentración de minerales

Acero crudo: Es el material que se encuentra libre de contaminantes (refinado), que está listo para la adición de alenantes, normalmente es el que se obtiene del convertidor de oxígeno (BOF) o de hornos de arco eléctrico.

Afinación (metalúrgica): ver refinación

BOF (Basic Oxigen Furnace): es la abreviación, en inglés de “horno básico de oxígeno”, constituye una etapa que define la elaboración de acero “vía oxígeno”.

Corazones (cores): en la fundición y moldeo de metales, son las piezas que sirven para darle la forma interior a la pieza, son como moldes internos, también se les llama centros o machos.

Condiciones estándar de temperatura y presión. Aplicadas a emisiones al aire y manejo de gases, a menos que se indique otra cosa son 273.15K y 101.3KPa base seca. Se representan por la letra “N” previo al de la unidad de volumen, por ejemplo “Nm^3” significa metros cúbicos a condiciones “estándar de temperatura y presión.

EAF (Electric Arc Furnace): es la abreviación, en inglés de “horno de arco eléctrico”, constituye una etapa que define la elaboración de acero “vía horno eléctrico”.

Refinación: proceso mediante el cual, se eliminan las impurezas del metal, haciéndolo más puro, algunos autores lo manejan como sinónimo de “afinación”, otros refieren la afinación como una etapa posterior a la refinación en la cual se adicionan, de manera controlada, los aleantes que le dan las propiedades deseadas al material.



Los procesos productivos que se describen en esta guía tienen propósitos ilustrativos siendo responsabilidad del usuario reportar el proceso que corresponda a su instalación con los detalles que este contiene

A continuación se presentan los principales errores identificados en las Secciones de las COAs reportadas por la Industria Metalúrgica del 2005 al 2009:

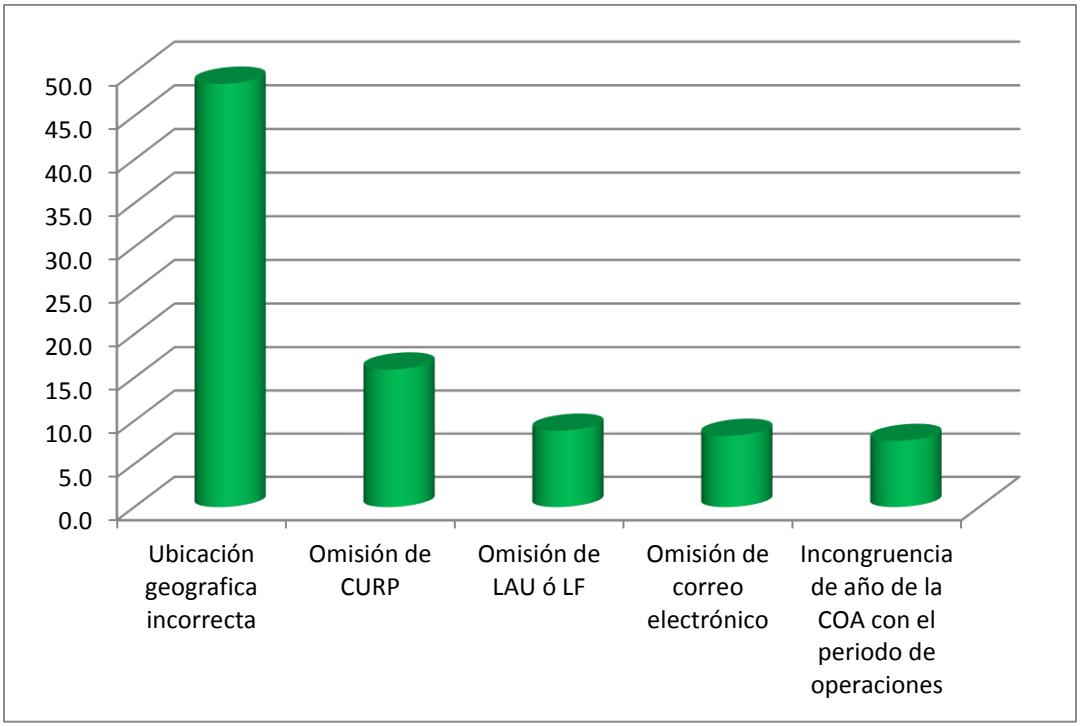


Figura 1. Errores más frecuentes en Datos de Registro de la COA (%)

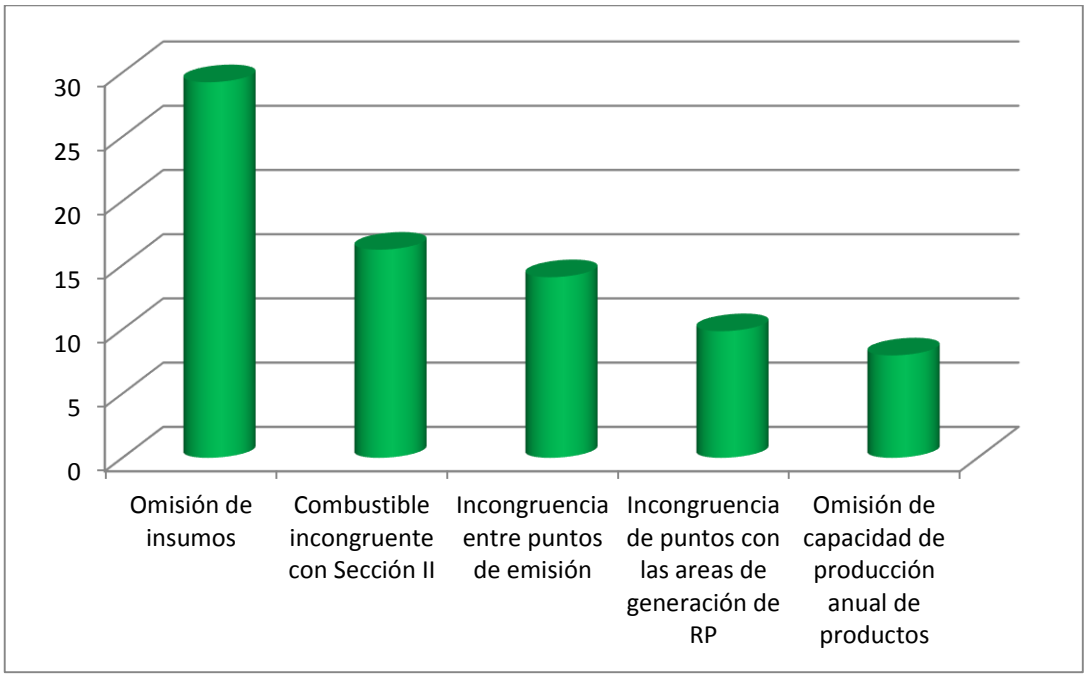


Figura 2. Errores más frecuentes en la Sección I de la COA (%)

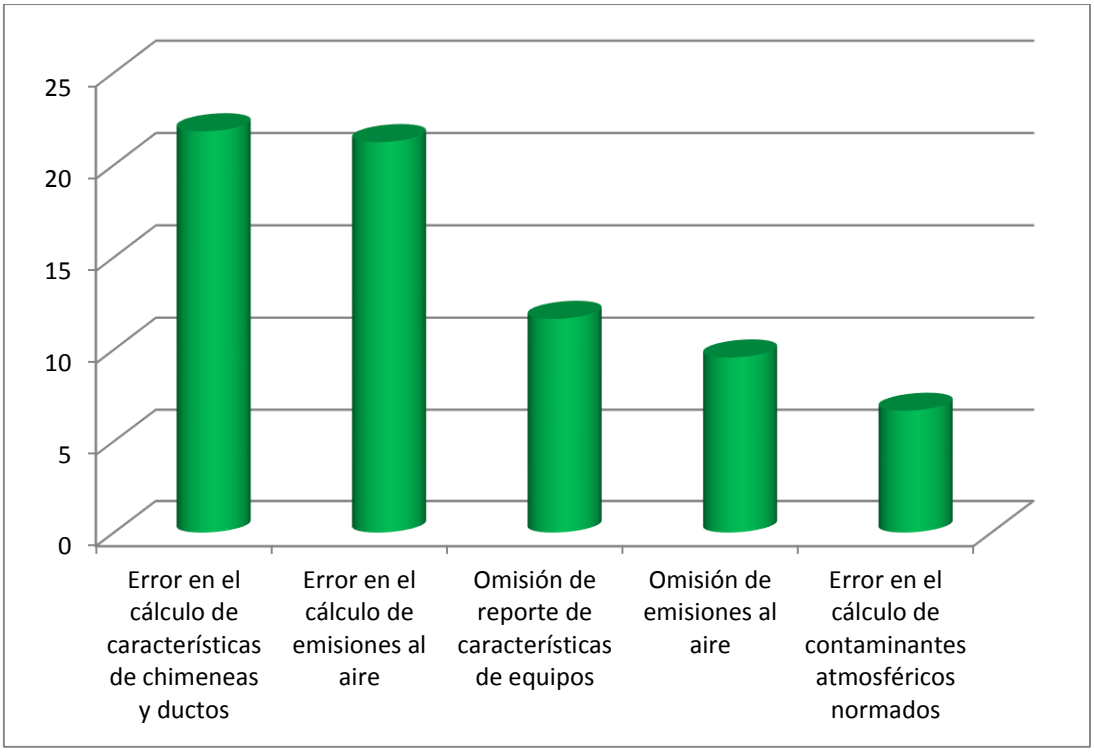


Figura 3. Errores más frecuentes en la Sección II de la COA (%)

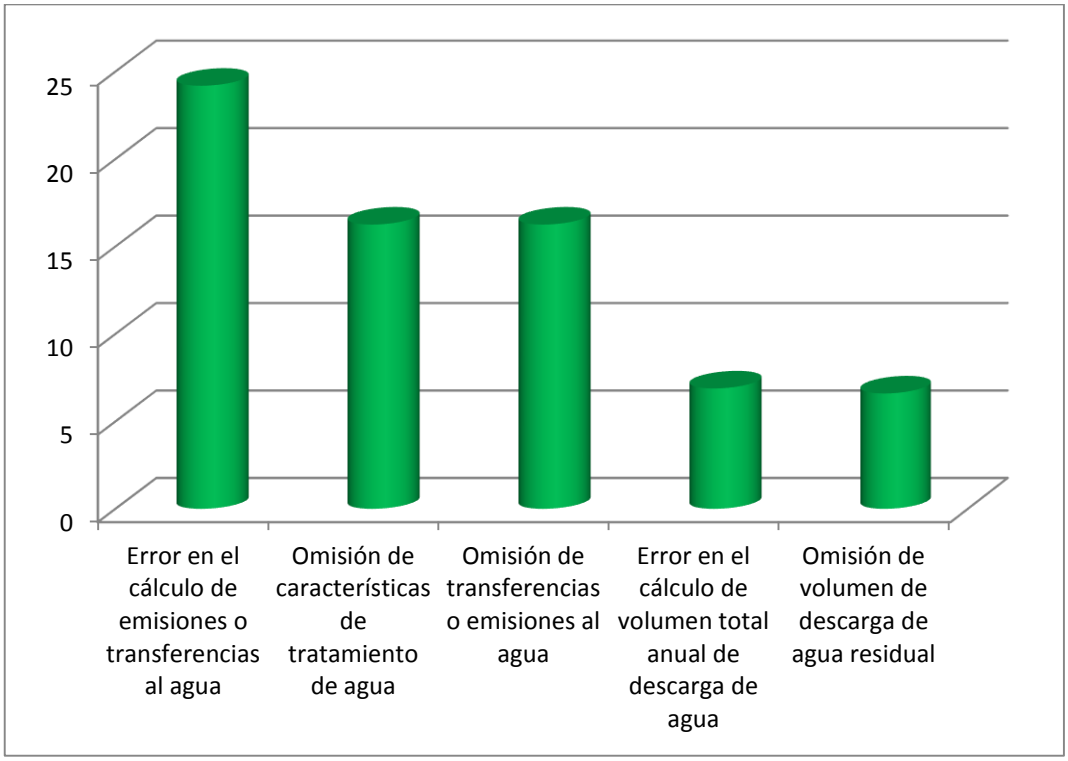


Figura 4. Errores más frecuentes en la Sección III de la COA (%)

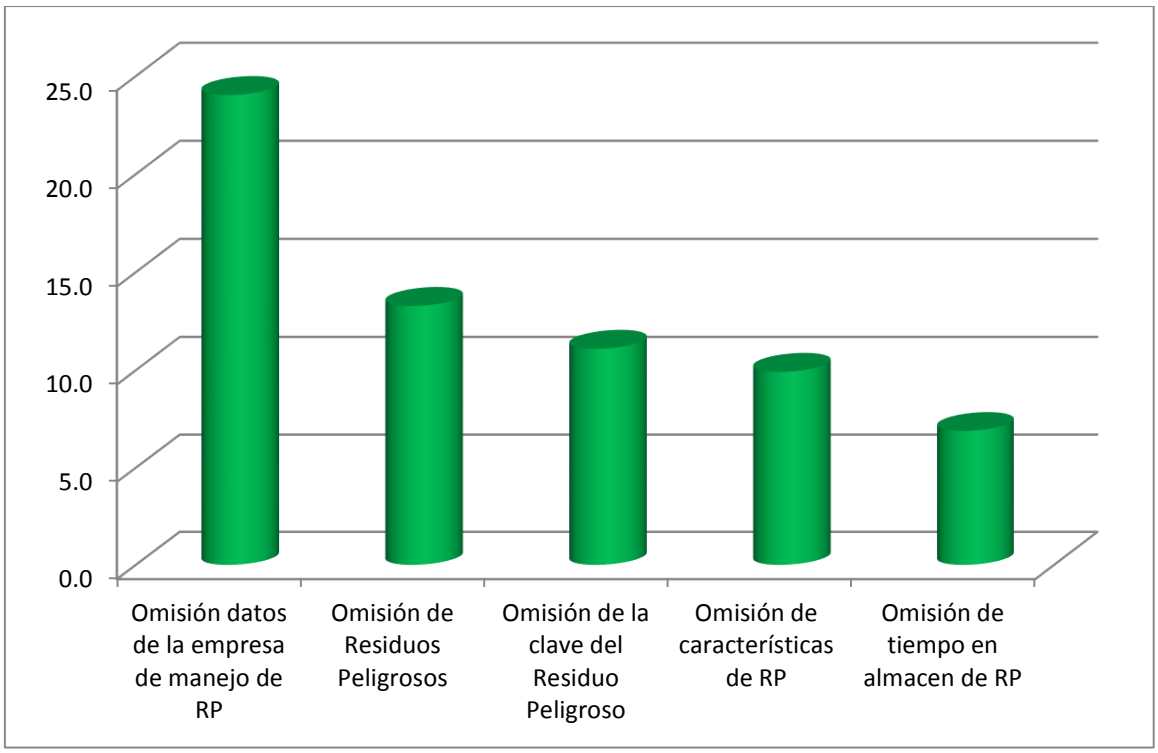


Figura 5. Errores más frecuentes en la Sección IV de la COA (%)

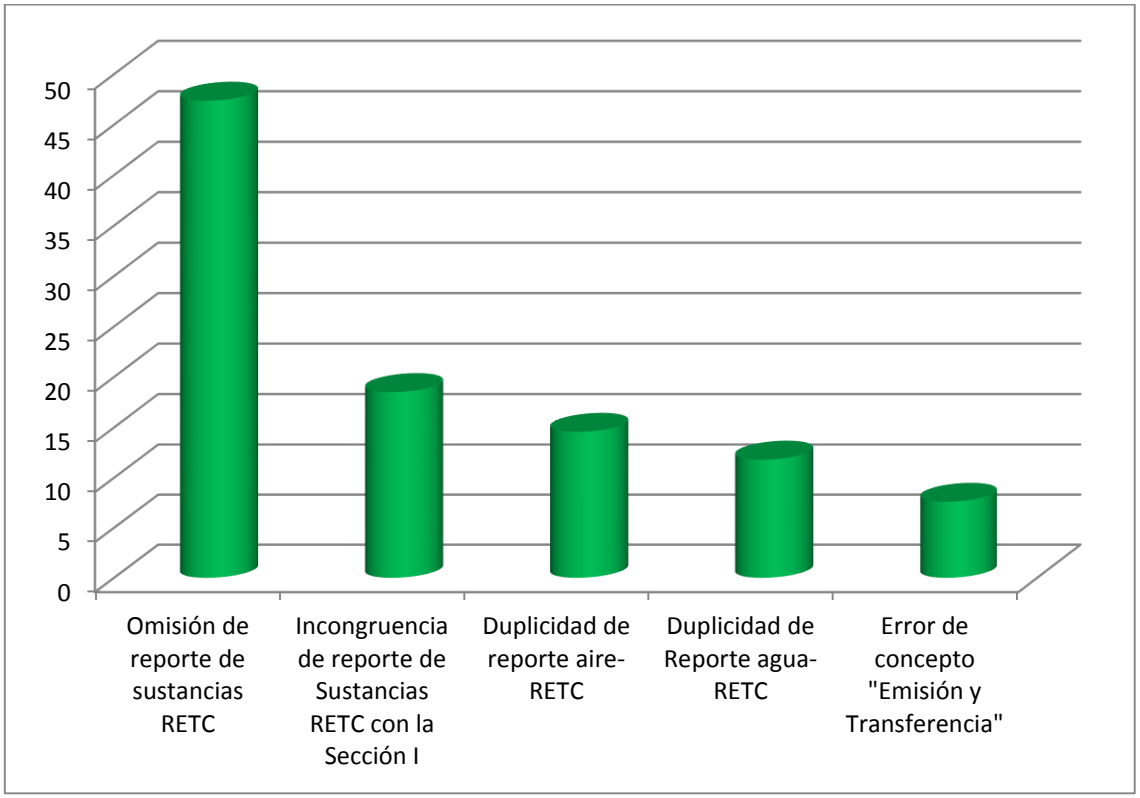


Figura 6. Errores más frecuentes en la Sección V de la COA (%)

Descripción General de los Procesos del Sector

MINERÍA

La preparación del terreno, La extracción de una mena (perforación, explosión, desescombro, carga y transporte entre otros), el procesado subsecuente y el manejo de las “colas” y ganga se consideran dentro la operación que comúnmente se conoce como “minería”, aunque el detalle de las técnicas y tecnologías utilizadas en minería es demasiado extenso para el alcance de este documento, los efectos ambientales están muy relacionados a ellos, por lo que una descripción breve y general es necesaria para entenderlos, por lo tanto, en esta parte del presente documento, se da dicha descripción que es general para actividades de minería de sólidos, como son minerales de metales como los de Fe, Al, Cu, Pb, Cu, etc. y minerales industriales como boratos, feldespatos, piedra caliza, talco, caolín, fosfatos, carbón etc (BREF, 2009).

Para la minería de sólidos, existen 4 tipos que son: a cielo abierto, subterránea, cantera y de lixiviación (Wills, 1994), la elección entre estas alternativas depende del valor del mineral, el grado de la mena, tamaño, forma, profundidad y localización del cuerpo de ésta así como de sus propiedades fisicoquímicas, condiciones ambientales del área de explotación, impacto ambiental de la operación, condiciones geológicas, hidrogeológicas, geoquímicas de las rocas, condiciones sísmicas del área y condiciones particulares de la superficie (vegetación, tipo de suelo, etc.), disponibilidad del terreno (usos del suelo), infraestructura variables económicas (permisos, impuestos, inversión, indemnizaciones, costos de operación etc.), condiciones (seguras) de trabajo, fracción de recuperación de la mena, continuidad de la operación, productividad entre otros (BREF, 2009).

Por lo regular, la parte más superficial del cuerpo de la mena es extraída mediante operaciones a cielo abierto, pero con el paso del tiempo, se hace necesario aumentar la profundidad de la depresión hasta que se hace económicamente insostenible, lo que lleva al término de la actividad productiva en muchas ocasiones ya que los costos son significativamente mayores, la extracción de mena es frecuentemente menor y menos continua en la minería subterránea, además de tener que superar los “inconvenientes” anteriores, los limites de estabilidad en las rocas son otro límite importante a considerar para pasar a este tipo de minería (BREF, 2009).

La minería a cielo abierto genera una gran cantidad de ganga que se deposita cerca de la depresión, ésta se puede triturar y vender como agregado si sus características lo permiten (y hay mercado) o se puede utilizar como relleno para depresiones abiertas ya explotadas o incluso en aquellas en explotación (BREF, 2009).

Los grados encontrados en diferentes cuerpos de mena varían mucho de un caso al otro aunque aquellos que son de minerales industriales tienen un grado visiblemente superior, siendo del 50 hasta el 99%, mientras que para el caso de minerales de

metales son generalmente inferiores (o muy inferiores) al 10% (BREF, 2009).

Tipos de yacimientos (cuerpos de mena)

Éste tiene una gran influencia en la forma de explotación minera, a reserva de tratar este tema con detalle técnico, se puede decir que existen los yacimientos sedimentarios o de manto (seam), de veta, masivos (como los de sulfuros de varios metales con diferentes grados o los de piedra caliza con grados muy homogéneos) y los diseminados o sueltos que tienen su origen en material erosionado (Wills, 1994), (BREF, 2009).

La minería de cantera es generalmente a cielo abierto aunque en algunos casos se utilizan técnicas de minería subterránea o ambas, lo que la distingue es que no requiere que los productos se concentren y en algunos casos, se utilizan prácticamente como se extrajeron, por esta razón también se conoce como minería de “placer” ya que es sencilla a comparación de los otros productos, los productos obtenidos en minería de cantera son los mármoles, granitos, calizas y pizarras (Wills, 1994).

Métodos de minería subterránea

Existen muchas maneras de explotar un yacimiento que se pueden clasificar como de minería subterránea, los más comunes se muestran en el siguiente recuadro.

Recuadro 3. Tipos de minería subterránea (Hustrulid, 1982)

Método de minería subterránea	Aplicación común
Cara continua, con soportes temporales de techo. (longwall minning)	Roca suave en yacimientos de manto o sedimentos planos y delgados
Cámara y columnas (room & pillar mining)	Para yacimientos masivos con estratos inclinados o de manto plano
De parada en subniveles (sublevel stoping)	Para yacimientos masivos o diseminados muy inclinados o verticales (vetas)
Corte y llenado (cut & filling mining)	Para yacimientos firmes, de manto, veta, masivos o diseminados, permitiendo selectividad y mecanización de la operación
De subniveles y excavado de bloques (sublevel & block caving)	Para yacimientos masivos o diseminados, con cierta inclinación, con perspectivas de un desarrollo extenso (como las existentes para hematita, magnetita y siderita)

La reducción de colas de proceso es ambientalmente importante y se puede lograr a partir de la implementación de un método de minería selectivo, tratando de generar una alimentación con una mayor concentración de los minerales de interés, lo que

inherentemente reduce la cantidad de colas generadas, otra forma de reducirlas es aumentando la recuperación del mineral deseado, al tener alimentaciones al proceso más concentradas se aumenta dicha capacidad, independientemente de las mejoras al proceso que también tengan este efecto.

MINERALOGÍA

En la minería, es posible diferenciar minerales que tienen una composición química determinada como óxidos, sulfuros, carbonatos y silicatos, independientemente de su estructura cristalina (que propiamente lo termina de definir como minerales) y de alteraciones diversas (como la erosión), el tipo de minerales (formula química y estructura cristalina) y la forma en la que se encuentran conformados o integrados (en rocas, mantos, estratos, vetas etc.) constituyen la base para el procesado subsecuente y de igual modo, la de las colas y ganga generadas, por este motivo, el conocimiento profundo de la composición mineralógica es de suma importancia.

La “mineralogía” es determinada por la naturaleza y determina en muchos sentidos la extracción y recuperación de los minerales de interés, así como de la generación de ganga y colas y frecuentemente “cambia” de un yacimiento a otro, dentro del mismo (de una zona de éste a otra) y por lo tanto, durante el tiempo de operación de la mina, algunas veces estos cambios se conocen bien y se puede hacer la planeación correspondientes, otras ocurren de manera “inesperada”, los cambios generales son los siguientes:

1. El cambio composición química, por ejemplo, de óxidos en la superficie a sulfuros en zonas más profundas, lo que requiere de un proceso y métodos de manejo de colas muy diferente.
2. EL cambio de mena de un metal a otro, por ejemplo, de tener minerales de Zn a Cu, lo cual puede requerir también de procesos diferentes y otras implicaciones.
3. El cambio de un tipo de mineral a otro, por ejemplo, de tener magnetita a hematita, ambos son óxidos y de ambos se extrae hierro (Fe) pero el cambio puede demandar cambios visibles en los procesos, además, ambientalmente los sulfuros tiene una mayor influencia en la generación de drenajes ácidos.

Tener un conocimiento profundo y adecuado de la mineralogía del yacimiento a explotar permite generar procesos económica y ambientalmente sustentables, reducir el consumo de energía e insumos y tener mayores posibilidades de reutilizar, coprocesar, reciclar, tratar y/o disponer adecuadamente de las colas y la ganga.

ACTIVIDAD MINERA

De manera muy general, la actividad minera incluye las siguientes etapas, independientemente del tipo de material de interés a extraer, las características del yacimiento y otros aspectos antes mencionados.

1. Exploración,

2. Planeación y estudios de desarrollo,
3. Extracción de la mena,
4. Procesado de la mena,
5. Cierre y remediación de la mina.

La **exploración**

Incluye la búsqueda preliminar de zonas con potencial de albergar materiales de interés, la búsqueda detallada, pruebas de identificación de minerales y estimación de beneficio económico. Esta etapa emplea maquinaría pesada (barrenos principalmente) y está asociada a un impacto ambiental considerable por la destrucción de la capa fértil (Volke, 2005).

Los métodos utilizados para determinar la presencia de minerales de valor son la polarización inducida, el sondeo geofísico a partir de la resistividad magnética (que también sirve para determinar el impacto ambiental a acuíferos) y los derivados de la geobotánica que se basa en la capacidad de las plantas de absorber iones metálicos, presentes en la zona.

Una vez que se determina la presencia de minerales valiosos, es necesario cuantificarlos (cuanto mineral puede haber, que concentración del metal de interés hay etc.), para ello pude ser necesario utilizar exploraciones más detallas, cuyo detalle depende de las características del yacimiento, cuando éste es profundo se requiere de técnicas de barrenado apoyados con estudios técnicos más detallados. Algunas veces, los barrenados de profundidad de exploración, necesitan ser rellenados, ya sea por un resultado negativo (no se va a explotar esa área) o en lo que se adecua la zona para iniciar la extracción, operación que puede tardar años.

La **planeación y estudios de desarrollo**

Incluye los estudios de factibilidad, ingeniería de proceso (selección del método de extracción), impacto ambiental, estudios socioeconómicos y el proyecto de construcción (Vega, 1999).

La **extracción de mena**

Se diseña para cada yacimiento, en términos generales consiste en la perforación, explosión, desescombro, recolección, carga y trasporte (a las 3 últimas actividades se les conoce como “rezagado”), aunque en ocasiones el triturado primario se hace in situ con exploraciones subsecuentes o con máquinas instaladas a un lado del sitio, esto para reducir costos (AIMMPE, 1986).

Una vez que se ha aprovechado una zona, se rellenan los huecos y estabiliza para que pueda procederse a la siguiente, la forma de hacerlo puede variar según la técnica de minería utilizada (AIMMPE, 1986).

Ambientalmente genera ruido, gran cantidad de ganga y el terreno queda marcado permanentemente con cráteres, destrucción de cerros, destrucción de capa vegetal por acidificación (Vega, 1999).

El procesado de la mena

Consiste básicamente en operaciones de reducción de partícula y separación para obtener concentrados de minerales útiles, para ello se recurre a procesos físicos generalmente aunque algunos son fisicoquímicos como la flotación (Volke, 2005).

Cierre y remediación de la mina

Cuando la mineral se agota o su extracción ya no es rentable, se llevan a cabo una serie de operaciones para restituir las condiciones del sitio: las minas se rellenan, se retiran los equipos y la ganga, se neutralizan los residuos químicos y se inicia un programa de reforestación (Vega, 1999).

OPERACIONES GENERALES UTILIZADAS EN EL PROCESADO DE LA MENA

EL propósito del proceso de los minerales es el de convertir la mena bruta o prima en un producto de valor agregado, para el caso de metales, éste sirve como materia prima para la obtención de su forma metálica (Wotruba, 2002).

Aire de secado

Algunos procesos, ocasionalmente llegan a incluir una etapa de secado con aire caliente que es generado por un calentador que utiliza algún combustible (combustóleo, diesel, gas natural) para generarlo. La ubicación de esta etapa puede variar (GTZ, 1996).

Como ejemplo, algunas instalaciones de extracción y procesamiento de asbestos lo emplean en una etapa conjunta de tribulación secundaria, para reducir las partículas de minerales de asbesto en etapas posteriores, lo que implica la generación de gases de combustión (según el combustible utilizado) y para este caso particular, partículas suspendidas provenientes de los minerales (asbestos), por lo general el equipo incluye un ciclón para reducir lo más posible la emisión de estos contaminantes (GTZ, 1996).

Reducción de tamaño de partícula

Es un elemento esencial para poder procesar cualquier mineral, requiere un consumo grande de energía y los equipos que la llevan a cabo requieren de mucho mantenimiento, se hace en etapas en donde gradualmente se reduce el tamaño de partícula, al llevarlo a cabo se logra (Wotruba, 2002):

1. Liberar el mineral de interés de la matriz en donde se encuentra “atrapado”.
2. Lograr el tamaño de partícula necesaria para transportarlo y para procesos

posteriores.
3. Para aumentar la superficie de contacto por unidad de masa, lo que ayuda a la interacción con compuestos químicos usados en algún proceso (como el lixiviado o la flotación).
4. Para cumplir con especificaciones de comercio.

La reducción progresiva del tamaño de partícula se logra con una secuencia de operaciones de trituración y molienda, una vez que la mena pasa por este proceso, frecuentemente se convierte en una lechada que contiene los minerales de interés y los de colas, por lo que debe de ser separados en etapas posteriores del proceso, las propiedades fisicoquímicas de la lechada, son determinantes para este proceso y los dos anteriores, para la conformación de las colas.

Trituración

Es la primera etapa del proceso de reducción de tamaño de partícula, usualmente es en seco e involucra el rompimiento y resquebrajamiento de las rocas de mena al comprimirlas contra superficies rígidas o al impactarlas sobre superficies duras de forma controlada. Los equipos que se utilizan para triturar son (Wotruba, 2002):

1. De quijada,
2. Giratorios,
3. De cono,
4. De rodillos (dentados o planos),
5. De impacto.

Por lo general se produce polvo en estas operaciones que puede ser mitigado rociando agua, también estos equipos demandan lubricación, generando aceites gastados y grasas. El ruido que producen es por lo regular elevado y demanda protección, otros contaminantes pueden incluir vertidos de fluidos hidráulicos y líquidos de baterías que deben de ser propiamente contenidos y dispuestos (Wotruba, 2002).

Molienda

Generalmente son las etapas finales del proceso de reducción de partícula y consume más energía que muchas otras etapas de proceso de minerales, por tal motivo se prefiere muchas veces, hacer explotar las grandes secciones de la mina y luego triturar para dejar para la molienda tamaños de partícula menores y de esta manera consumir menos energía, de ser posible se prefiere la operación en base húmeda ya que reduce el consumo de energía en un 30% respecto a la seca. En esta operación el tamaño de partícula se reduce por impacto y abrasión de la mena por el movimiento libre de cuerpos de molienda como bolas, rodillos u otras formas hechas de algún tipo de acero, hierro forjado, cerámicos, rocas duras o guijarros dentro del molino. Los equipos más comunes para esta operación son los siguientes (Wotruba, 2002):

Molinos rotatorios

Consisten en un casco cilíndrico, generalmente de algún tipo de acero que puede girar sobre su eje horizontal, abierto en sus extremos para recibir y descargar el material, dentro de éstos hay cuerpos de molienda (bolas, rodillos, guijarros entre otros), los molinos de rodillos se utilizan generalmente para productos con un tamaño de partícula menor a 1mm, los de bolas para tamaños menores 100µm, los autógenos (el mineral se muele a sí mismo, con guijarros de dicho material) y de bolas en secuencia para tamaños menores a 1,500µm, autógenos y semi autógenos, en algunos casos por si mismos pueden dar un producto menor a 100µm (Wotruba, 2002).

Algunos de estos molinos se pueden no solo en la secuencia típica de reducción de tamaño de partícula, sino como una etapa entre otras de distinta clase (por ejemplo etapas de reacción fisicoquímica, como en la flotación).

El grado de molienda es determinado por las características del material y el método elegido, sin embargo, el moler de más, genera lodos que pueden afectar la eficiencia del proceso (como en la flotación) y generar colas más estables que son difíciles de secar o desaguar, lo que las hace más difíciles de manejar y ambientalmente más dañinas (Wotruba, 2002).

Molinos agitados (o molinos de torre): Se usan para obtener un molido en húmedo muy fino, estos equipos son cilindros verticales (generalmente de algún tipo de acero), que tienen en su interior un medio de molienda que ocupa entre el 80 y 90% de su espacio, el cual es agitado por eje interno voladizo, tienen una capacidad máxima de 100ton/h y la alimentación debe de tener un tamaño de partícula igual o menor a 1mm, el tamaño de partícula del producto está entre 100 y 1µm (Wotruba, 2002).

Molinos vibradores: Se utilizan para un molido fino en base seca o húmeda, son cilindros horizontales cuyo volumen interior ocupa un medio de molienda (60 a 70% del volumen total) agitado por una transmisión excéntrica, tienen una capacidad máxima de 15ton/h y el producto tiene un tamaño de partícula inferior a 10µm.

Tamizado

Es una operación mecánica que buscar separar partículas de acuerdo al tamaño que éstas presentan basándose en el paso de éstas por las aberturas de una superficie sólida (malla de separación), las partículas de mayor tamaño no pasan la malla constituyen el “grueso” o los “gruesos” y las que sí, el “fino” o los “finos”. Las razonas más importantes para tamizar materiales en el procesamiento de minerales son: para evitar que entren finos a los trituradores, para evitar que los gruesos entren a etapas de proceso en donde no son adecuados, para producir material dentro de un intervalo de tamaños de partícula (Wotruba, 2002).

Clasificación y separación por el tamaño de partícula

Consiste en separar las partículas sólidas en dos o más productos de acuerdo a su velocidad de caída a través de un medio, la velocidad depende del tamaño de partícula, la densidad y la forma, dentro del procesado de minerales, esta operación se hace preferentemente en base húmeda, donde el agua es el medio, la clasificación en seco utiliza aire como tal y se utiliza más en la industria del cemento, cal y carbón. La clasificación y separación de minerales aquí descrita se utiliza para minerales que son muy finos para poderse separar efectivamente por medio del tamizado. Los equipos que se utilizan para la separación y clasificación de material particulado son los siguientes (Wotruba, 2002):

Hidrociclones

Consisten en un recipiente cilíndrico con una entrada tangencial unido a una parte cónica inferior, el material alimentado es acelerado mientras rota adentro del equipo, llevando las partículas gruesas hacia la pared interior, desde donde se mueven hacia abajo a lo largo de la parte cónica para luego salir del equipo como flujo bajo (underflow), mientras que las partículas finas se quedan en el centro del fluido, formando una corriente ascendente que sale del equipo a través de la salida superior, para evitar “atajos” la corriente de salida superior es conducida a travez de una pieza interior (como tubería) conectada a la salida superior, que se conoce como encausador de vórtice (Wotruba, 2002).

Estos equipos son muy utilizados en el procesado de minerales para separación de finos (comúnmente <100µm), frecuentemente en circuitos cerrados de molienda para alimentar a secciones de flotación o lixiviado o en la preparación final de productos de tamaño de partícula muy fino (como el caolín), también son muy eficientes para eliminar finos que puedan causar lodos, eliminar arenas (gruesos) y espesar corrientes (Wotruba, 2002).

Clasificadores mecánicos

Consisten en un tanque de sedimentación con lados paralelos y una base inclinada, que está equipada con un dispositivo que constantemente promueve la agitación de la pulpa y retira los sólidos sedimentados, la alimentación que llega a este equipo se encuentra con una “piscina” en donde las partículas pesadas que contiene se sedimentan a mayor velocidad que las ligeras en donde la inclinación y/o tornillos sin fin las arrastran del fondo hacia afuera, al tiempo que ocurre esto, las partículas finas son separadas al ser conducidas hacia otra salida por el sobrenadante. Se utilizan en la industria de la arena y grava y en plantas pequeñas de procesamiento de mena de varios tipos, en general se usan para operaciones de separación de productos de molienda, desaguado, lavado y eliminación de lodos aunque actualmente se prefiere el uso de sistemas de hidrociclones en plantas de procesamiento de mena grandes (Wotruba, 2002).

Concentración por gravedad

Es una colección de métodos para separar minerales que tengan una densidad diferente utilizando la gravedad y por extensión, la fuerza centrifuga o la resistencia a moverse en un fluido viscoso, como agua o aire, la partícula en movimiento en un fluido depende de su densidad, tamaño y forma, dado que no se requieren insumos o sustancias reactantes para que ocurra (entre otras razones), es una alternativa a la flotación y al lixiviado. Algunos equipos que utilizan este principio son los decantadores, sedimentadores, separadores centrífugos, (DSM, DWP), equipos de "baile vertical" (jigging), mesas vibradoras, espirales y conos, estos se aplican ampliamente en la industria minera (Wotruba, 2002).

Flotación

Consiste en la separación de minerales utilizando las diferencias en sus propiedades fisicoquímicas de superficie para que en un momento dado, después de acondicionar la lechada con diversos compuestos químicos, formando la pulpa de flotación, una parte de las partículas que la conforman se vuelvan hidrofóbicas (o aerofílica) mientras que otras permanezcan hidrofílicas. La separación selectiva se ayuda con burbujas de aire que reúnen en su superficie las partículas hidrofóbicas (o aerofílicas), llevándolas a la superficie, formando una espuma estable que puede ser removida (Wotruba, 2002).

Los procesos de flotación generalmente consisten en varias etapas, constituidas por celdas de flotación, en las que se generan concentrados de minerales deseados, extrayendo lo más posible de ellos de las colas. Las celdas de flotación pueden ser neumáticas o mecánicas. Ese proceso de separación fisicoquímico se desarrolló originalmente para el procesado de mena compuesta por sulfuros de Cu, Pb y Zn, obteniendo concentrados de alta pureza de los minerales correspondientes y aunque esta es la principal aplicación, actualmente también se utiliza para tratar menas de óxidos como la casiterita y hematita, de minerales no metálicos como el carbón, fluorita, fosfatos y potasa, y de minerales oxidados como la cerusita y la malaquita. En secciones posteriores se abordará con más detalle la flotación de Cu, Pb y Zn (Wotruba, 2002).

Separación magnética

Se basa en la diferencia de propiedades magnéticas de los diferentes minerales, en general, éstos se pueden dividir en 3 grupos que son: diamagnéticos que son materiales que son repelidos por un magneto por lo que no es posible separarlos de esta forma, paramagnéticos, que son débilmente atraídos por un magneto y pueden ser concentrados separadores magnéticos de alta intensidad y ferro magnéticos que son fuertemente atraídos por un magneto, por lo que se pueden concentrar en separadores magnéticos de baja intensidad (Wotruba, 2002).

Los usos más comunes de estos equipos son:

1. Separadores en seco de baja intensidad, que incluyen separadores de tambor usados principalmente para separar arenas gruesas (peinado), de cinturón y

de disco, que también se utilizan en el limpiado de arenas de fundición para separar residuos de metal (principalmente hierro).

2. Separadores base húmeda de baja intensidad, que incluyen separadores de tambor empleados para limpiar el medio utilizado en circuitos de separación de medio denso (DMS), usados para tratar arenas ferromagnéticas, bobinas magnetizantes y desmagnetizantes.

3. Separadores en seco de alta intensidad, que incluyen separadores de rodillos usados en la concentración de menas de fosfato, arenas para vidrio, arenas de playa, menas de estaño y wolfamita.

4. Separadores en base húmeda de alta intensidad, aplicados principalmente para el procesamiento de mena de hierro que contiene hematita.

Separación electrostática

Consiste en el uso de fuerzas actuando en un cuerpo cargado y polarizado dentro de un campo eléctrico para separarlo de otros que reaccionan de diferente forma en tal condición, diferentes partículas, según su conductividad seguirán rutas diferentes en un campo eléctrico, haciendo posible separarlos, otras variables que intervienen son el tamaño, la forma, la densidad, la condición de la superficie y la pureza, para utilizar esta técnica se requiere que las partículas estén completamente secas y que el aire que las rodee tenga una humedad controlada, los separadores electrostáticos se dividen en aquellos que son de plancha y de pantalla. Comúnmente se utilizan en la concentración de minerales industriales como ilmenita, rutilo, zircón, apatita, asbestos, hematita y potasa (Wotruba, 2002).

Separación de “criterio” (sort by)

Separación manual. Consiste en permitir que personal de la instalación separe los materiales utilizando sus sentidos (principalmente la vista) y manos, dadas las exigencias de la industria actual, este método es raramente empleado por sus limitaciones (Wotruba, 2002).

Separación fotométrica, Consiste en separar materiales en diferentes facciones después de examinarlas ópticamente, la alimentación debe de tener partículas grandes (más de 10mm de diámetro), características detectables o la combinación de propiedades que permitan una discriminación adecuada, la base de un “separador óptico” es una fuente de luz y un sensor fotomultiplicador que se usan en un sistema de “escaneo” para detectar la luz reflejada por las superficies de las partículas de la alimentación, la información se analiza en una computadora que produce señales a elementos de control como válvulas y dispositivos neumáticos de rechazo para separar ciertos cortes con características inapropiadas, según una serie de criterios programados (Wotruba, 2002).

También existen procesos de separación radiométrica (con menas de mineral de

uranio por ejemplo) y electrométrica (prueba de resistividad).

Lixividado

Es un método donde los minerales valiosos son selectivamente disueltos de la lechada por un lixiviante, que normalmente es una solución acuosa, el resultado es una corriente rica en componentes valiosos que posteriormente necesita tratarse para recuperarlos de ella, generalmente por precipitación. El componente valioso puede aparecer en el material que está siendo lixiviado como partícula libre, como partícula inmersa en más de una fase en donde el mineral valioso se expone por un solo "lado" al lixiviante y como material inaccesible rodeado de ganga, en los dos primeros casos es posible lixiviarlo (Wotruba, 2002).

Existen varias técnicas de lixiviado como las de lecho fijo, (percolación, de pila, in situ), en lechada (tanque agitado o tanque de presión), también es posible utilizar métodos biológicos de lixiviado que utilizan bacterias como la thiobacillus ferrooxidans o la thiobacillus thiooxidans que generan compuestos que lixivian los minerales de interés (Wotruba, 2002).

Cuando se utiliza esta técnica in situ entonces se conoce como minería de solución o de lixiviación e implica una complejidad mayor, así como potenciales efectos ambientales mayores.

Se utiliza en la extracción de la roca de sal, potasa, oro (disolución de oro elemental en soluciones de cianuros) y plata, mena de uranio (disolución de uraninita en soluciones de carbonatos), cobre y otras sustancias residuales.

Eliminación de agua

Puesto que el agua es un compuesto presente en muchos procesos por muchos motivos, se hace necesario removerla de lechadas y corrientes en muchos casos, para hacerlo existen una gran cantidad de técnicas para hacerlo a conveniencia.

Espesado: Usado ampliamente en el pre desaguado de concentrado y colas para reciclado de agua dado su bajo costo y capacidad grande comparada con la de filtrado, el equipo consiste en un tanque (los hay de muchas formas, por lotes o continuos) que permita la sedimentación de partículas de tal modo que se forme una fase líquida clara (Wotruba, 2002).

Filtrado

Se define como una forma de separar sólidos de un medio líquido usando un medio permeable que retiene los sólidos y permite el paso del líquido, comúnmente esta operación sigue después del espesado, para la industria de la minería los filtros de torta son muy comunes que sirven para recuperar agua de lechadas muy concentradas, éstos son esencialmente filtros de vacío o de presión según los medios usados para generar el diferencial de presión sobre los dos lados del medio

poroso, los hay continuos y por lotes (Wotruba, 2002).

Los filtros de presión más comunes son los de prensa, que a su vez pueden ser de cámara y de placas, la presión de operación puede llegar hasta los 25 bar. Los filtros de vacío pueden ser varios como los continuos de tambor, de discos y de cinturón horizontal (Wotruba, 2002).

INSUMOS UTILIZADOS EN LA FLOTACIÓN

Los procesos de flotación utilizan diferentes reactivos químicos y también diferentes puntos de aplicación varía mucho, según el tipo de mena y características finales del concentrado mineral deseado. Según el objetivo para el que se emplean estos reactivos se clasifican en:

1. Colectores,
2. Activadores/depresores,
3. Espumantes,
4. Otras funciones (reguladores de pH, floculantes, dispersantes etc.).

Colectores

Generalmente son sustancias orgánicas que se adsorben en la superficie de la partícula, haciéndola hidrofóbica y por consecuencia ayudándola a adherirse a la burbuja y flotar; la selectividad y potencia de los colectores varía ampliamente. Entre los más usados están los xantatos, los oleatos carbanilidas, difenil tio ureas, el ácido fosfo-cresilico. Los colectores pueden ser aniónicos, catiónicos o neutros (Proesmin, 2006), (BREF, 2009).

- *Colectores aniónicos.* Tienen un grupo polar negativo asociado a la cadena principal, pueden ser tiólicos u oxihidrílicos; los primeros tienen en el grupo polar azufre bivalente y se utilizan para flotar sulfuros, la cadena generalmente es un xantato o un ditiofosfato, aunque también se utiliza la tiocarbanilida y mercaptobenzotiazol y los xantogenados. Los segundos son utilizados para minerales no sulfurados, la cadena principal puede ser un carboxilato, sulfato orgánico o sulfonatos.

- *Colectores catiónicos.* Tienen un grupo polar positivo (amino primario o cuaternario) asociado a la cadena principal; se asocian a cloruros o acetatos para mejorar la solubilidad.

- *Colectores neutros.* No tienen un grupo polar (o altamente polar) como el petróleo y el keroseno, pero se utilizan como complementos de otros colectores para aumentar la separación.

Activadores/depresores

Son compuestos que se adicionan para diferenciar entre dos o más especies que reaccionan igual ante un colector. El activador promueve la reacción de sólo una especie (activación) o la impide (depresor) para lograr la separación. Entre los compuestos utilizados están la cal, sosa, varios tipos de sulfatos, almidones, caseína, silicatos, sulfuros y cianuros (Proesmin, 2006).

Espumantes

Ayudan a separar los compuestos hidrófilos de los hidrófobos, algunos muy utilizados son el aceite de pino, el ácido cresílico, el isobutil carbinol y el éter polipropilen glicol (Castro, 2003). Funcionan reduciendo la tensión superficial para engrosar la película de las burbujas y estabilizarlas; si la tensión superficial baja demasiado se inhibe la flotación, por lo que no se usan espumantes potentes como los jabones (Castro, 2003), (Proesmin, 2006).

Otras funciones

Existen reactivos que se adicionan para fines específicos como: regular el pH (ácido sulfúrico, nítrico y clorhídrico), floculantes, dispersantes, sulfurantes (como el H_2S/N_2, que forman sulfuros cuando se trabaja con minerales de metales oxidados), estabilizantes (para impedir la descomposición de reactivos) y oxidantes (Wills, 1994), (Proesmin, 2006).

Otros compuestos que se utilizan para acondicionar la pulpa son el dióxido de azufre, oxígeno, cloroformo, carbón activado y diversos sulfatos (de cobre, zinc) que ayudan a desplazar el equilibrio de las reacciones deseadas hacia la dirección deseada (USEPA, 1995b).

Es común que un reactivo tenga varias propiedades, en mayor o menor grado; por ejemplo el almidón es un dispersante fuerte y también, en cantidades mayores, es un depresor de sulfuros y metales nativos. Por lo tanto, es posible que la industria tenga reactivos empleados en diferentes partes del proceso y con propósitos claramente diferentes.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MINERÍA (GENERAL)

El impacto propio de la extracción, incluyen daños ambientales notables como la destrucción de la orografía, la flora y fauna del lugar, además se genera una gran cantidad de polvo y partículas y durante las explosiones se generan gases de combustión (Volke, 2005).

Los venteos de las minas subterráneas tienen emisiones al aire que pueden incluir, partículas sólidas suspendidas (que contienen metales) SO_2, NO_2 y CO_2. El metano puede estar presente en algunos casos también, lo que puede representar un riesgo a la seguridad laboral además de su impacto ambiental (BREF, 2009).

Las emisiones a la atmósfera de la minería de metales (Fe, Al, Cu, Zn, Pb etc.), considerando todas las operaciones realizadas, puede incluir los siguientes contaminantes (USEPA, 1995b).

Recuadro 4. Emisiones de diferentes contaminantes a la atmósfera en la industria minera de metales. Con información tomada de (USEPA, 1995b)

Sustancia química	Número de Instalaciones	Emisiones medias lb/año/instalación	Emisiones totales lb/año/instalación
acetaldehido	3	200	546
acetona	8	147	19,366
acroleína	3	136	381
ácido acrílico	2	72	143
acrilonitrilo	2	92	185
anilina	2	126	251
antimonio	38	1,568	1,499,719
arsénico	60	636	2,189,992
bario	62	77	54,284
benceno	15	226	9,929
cloruro de bencilo	2	67	1 134
berilio	2	1	3
bifenilo	2	2	3
1,3 butadieno	4	108	380
butil acrilato	2	68	137
alcohol sec-butílico	2	54	108
alcohol ter-butílico	2	67	134
butiraldehído	3	72	212
cadmio	60	166	613,554
disulfuro de carbono	2	14	29
cloro	64	3,450	3,197,210
cloro benceno	2	113	226
cloro etano	2	46	-92
clorofón	2	81	162
cloropreno	2	54	108
cromo	64	292	227,682
cobalto	56	119	93,723
cobre	63	1,625	1,887,139
creosote	2	59	118

Sustancia química	Número de Instalaciones	Emisiones medias lb/año/instalación	Emisiones totales lb/año/instalación
cresol (mezcla de isómeros)	2	60	. 121
cumeno	2	60	121
ciclo hexano	13	34	1,032
1,2 dibromometano	2	67	134
dibutil pftalato	2	6	13
1,2 diclorobenceno	2	64	127
1,4 diclorobenceno	2	115	229
diclorodifluorometano	2	56	111
1,2 dicloroetano	2	92	185
diclorometano	2	119	239
diclotetrafluoetano	2	2	3
dimetil ftalato	2	10	19
epiclorohidrina	2	67	134
2-etoxietanol	2	57	115
etil acrilato	2	80	159
etilbenceno	5	52	333
etileno	9	192	7,160
etilen glicol	2	59	118
óxido de etileno	2	60	121
formaldehido	154	256	36,290
ácido fórmico	2	67	134
Freón (CFCs)[1]	2	64	127
éteres glicólicos	2	70	140
Clorodifluorometano HCFC-22	2	25	51
sulfuro de hidrógeno	1	3	3
isobutiraldehido	2	67	134
plomo	64	2,218	4,065,664
anhídrido maléico	2	11	22
manganeso	64	451	572,225
mercurio	36	14	8,365
metanol	2	223	446
2-metoxietanol	2	62	124
acrilato de metilo	2	60	121
etil metil cetona	2	194	388
metil isobutil cetona	2	89	178
metil metacrilato	2	73	146

Sustancia química	Número de Instalaciones	Emisiones medias lb/año/instalación	Emisiones totales lb/año/instalación
bromuro de metileno	2	5	10
cloro penta fluoruoetano (CFC-115)	2	3	6
naftaleno	7	48	1,716
n-butil alcohol	2	110	220
níquel	62	164	132,525
nitrobenceno	2	53	105
fenol	3	35	154
fósforo (blanco o amarillo)	62	190	142,058
anhídrido ftálico	2	32	64
propanaldehido	3	57	191
óxido de propileno	2	80	159
propileno	9	201	3,067
selenio	56	78	54,673
plata	35	59	41,069
estireno	3	96	405
tetracloroetileno	2	111	223
tolueno	15	125	1,323
1,1,1-tricloroetano	2	68	137
1,1,2-tricloroetano	2	56	111
tricloroetileno	2	68	137
triclorofluorometano	2	97	194
1,2,4 trimetilbenceno	2	2	3
acetato de vinilo	2	88	175
cloruro de vinilo	2	67	134
m-xileno	2	91	181
o-xileno	5	47	252
p-xileno	2	64	127
xileno (mezcla de isómeros)	2	111	223
zinc	64	1,694	2,781,488

Nota 1: Los Freones son una marca comercial de DuPont para varios CFCs, de los cuales los que están en el listado de sustancias RETC son el 9-clrotrifluorometano (CFC-13), cloropentafluoroetano (CFC-115), diclorodifluorometnano (CFC-12), Diclorotratrafluoroetano (CFC-114)

En las emisiones líquidas, en las colas de minaría y residuos en el área puede haber también restos de los compuestos emitidos al aire ya que estos provienen de los reactivos utilizados, materiales presentes en los minerales extraídos, productos generados por reacciones químicas (cuando es el caso) e insumos utilizados por las máquinas y/o servicios auxiliares del proceso de extracción y beneficio.

Las máquinas utilizadas (motores principalmente) generan gases de combustión que dependen principalmente del combustible que utilizan, además también puede haber en el área, residuos de explosivos (que pueden incluir sales de amonio y NH_3), fluidos hidráulicos, de baterías, combustibles y lubricantes usados (que se reducen significativamente con buenas prácticas de operación y mantenimiento).

Cuando el procesamiento de la mena o mineral extraído requiere de operaciones de secado, (como con minerales de asbestos) se generan gases de combustión que depende del combustible utilizado y para el caso de los asbestos, estos incluyen partículas suspendidas provenientes del material secado. En las partículas emitidas generalmente hay minerales y compuestos de metales según el tipo de mina, si se usa agua para mitigar las emisiones de polvos (cortinas de agua por ejemplo), ésta llevará o arrastrará una buena parte de las partículas emitidas al suelo (o sistema de captación si lo hay).

La ganga que frecuentemente se deja a un lado del sitio de la explotación constituye otro residuo que frecuentemente es de un volumen considerable. De las operaciones de trituración y molienda se generan partículas suspendidas, sobre todo en operaciones en seco.

Las colas de proceso constituyen el residuo que mayor impacto ambiental tiene y que está íntimamente ligado al proceso de la mena, por tal motivo requiere de mayor atención.

Efectos del proceso de beneficio en las características de las colas

Las operaciones descritas anteriormente tienen una influencia directa sobre las características de las colas, por lo que es importante conocer el proceso en particular para empezar a entender las características de estos residuos y manejarlos lo mejor que se puede, el siguiente recuadro muestra, de forma general qué estepas del proceso de beneficio influyen en qué característica de las colas producidas.

Recuadro 5. Efectos de las diferentes etapas de proceso en las colas (BREF, 2009)

Etapa de proceso	Dist. del tamaño de partícula	Finos	Superficie específica	% sólidos	Reactivos químicos	pH	Influencia en el drenaje ácido	Propiedades de superficie	Forma de las partículas
Trituración y molienda	X	X(1)	X	X(2)			X	X	X
Tamizado	X	X(3)							
Clasificación	X	X		X			X		
Concentración por gravedad				X			X		
Flotación				X(4)	X(5)	X(6)	X	X	
Magnética					(7)		X		
Electrostática					X		X	X	
Separación (sorting)							X		
Lixiviado				X	X	X		X	
Espesado				X(8)	X(9)			X	
Filtrado				X	X	X(10)		X	

Notas.

1. Los molinos agitados generan más finos que los de bolas.
2. Los trituradores en seco, molinos rotatorios y agitados con base húmeda.
3. El tamizado excesivo genera finos.
4. La flotación es un proceso con base húmeda que maneja generalmente de 30 a 40% de sólidos en el caso de minerales de metales y de 5 a 15% para el caso de carbón, el agua se agrega con los reactivos en diferentes momentos del proceso.
5. Un resumen general de los reactivos empleados se incluye se incluye en “Insumos utilizados para la flotación”, estos compuestos o los generados a partir de su degradación se pueden encontrar en las colas. (aumentando la materia orgánica presente, la presencia de ciertos compuestos inorgánicos).
6. El efecto en el pH puede ser en ambas direcciones, es decir, lo puede hacer más ácido o más básico, depende mucho del tipo de mineral procesado y de los reactivos químicos usados.
7. Usualmente no se utilizan reactivos químicos, sin embargo, algunas veces se utilizan agentes de dispersión para promover la des aglomeración de finos. Generalmente adicionando materia orgánica (medida como DQO) a las colas
8. La operación de espesado permite en algunos casos, recuperar agua y reusarla en el proceso, en algunas veces puede ser necesario reacondicionarla, en procesos de flotación implica recuperar reactivos también, los sólidos generados son un residuo, en México reciben el nombre de jales y según sus características particulares pueden ser considerados o no como un residuo peligroso, la disposición de éstos generalmente es depositarlos en presas en forma de capas para permitir que el material se compacte y quede el agua sobrenadante para disminuir el impacto ambiental (por ejemplo, para evitar polvos, ayudar a degradar químicos, permitir la sedimentación etc.), en la construcción y operación de estas presas, se busca que sean lo menos agresivas posibles con el medio ambiente. El diseño, construcción, operación y regulación (legal) de estas estructuras son temas muy amplios para ser explicados con detalle aquí.
9. Se pueden utilizar floculantes, cuyos restos estarán en las colas (DQO).
10. Algunas veces se utilizan reactivos, como sulfato de aluminio o cal (floculantes) para ayudar a la operación, éstos influyen en el pH.

Efectos de las propiedades y características de las colas en el comportamiento que observan y la influencia el manejo de éstas como residuos

Puesto que las características de las colas determinan como es que están se comportan e influyen en las actividades para manejarlas (generalmente por disposición final en presas de jales), el siguiente recuadro relaciona algunas características importantes con el comportamiento o influencia en su manejo asociado, complementando la información del recuadro 5.

Recuadro 6. Relación entre el comportamiento de las colas y sus características (BREF, 2009)

Comportamiento o influencia de las colas	Características de las colas.								
	Dist. del tamaño de partícula	Finos	Superficie específica	% sólidos	Reactivos químicos	pH	Influencia en el drenaje ácido	Propiedades de superficie	Forma de las partículas
Permeabilidad	X	X	X	-	-	-	-	X	X
Plasticidad	X	X	X	-	-	-	-	-	X
Fuerza de corte	X	X	X	-	-	-	-	X	X
Compresibilidad	X	X	X	-	-	-	-	X	X
Tendencia a la licuefacción	X	X	X	X	-	-	-	X	X
Propiedades químicas		X(1)	X(1)	-	X	X	X	X	X
Densidad	X	X	X	-	-	-	-	X	X
Consolidación	X	X	X	-	-	-	-	X	X
Generación de polvos	X	X	X						
Toxicidad	X(2)	-	X(2)	-	X(3)	X	X	X	-
Vertido (presa)	X	X	-	X	-	-	X	-	-
Deposición	X	X	-	X	-	-	X	-	-
Manejo de agua libre (presas)	X	X	-	X	X(3)	X	X	-	-
Seepage flujo	X	X	X	X	-	-	-	X	X
Seguridad a largo plazo	X	X	X	-	-	-	-	X	X
Manejo de drenaje ácido	X	X	X	-	-	X	X	X	-
Emisiones al aire	X	X	-	X	-	-	-	-	-
Emisiones al agua	X	X	-	X	X(3)	X	X	X	-
Emisiones a la tierra	X	X	-	X	X(3)	-	X	-	-
Tratamiento de efluentes	X	X	X	X	X(3)	X	X	X	X
Influencia en el diseño de la presa de jales	X	X	X	X	X(3)	X	X	X	X
Monitoreo	-	X	-	-	X(3)	X	X	-	-
Cierre y cuidado posterior	X	X	X	X	X(3)	X	X	X	X

1. Debido al incremento o alteración de la disponibilidad de la concentración de compuestos y/o de superficie activa en el medio para reaccionar.
2. La toxicidad es un efecto de las propiedades químicas sobre la vida, la distribución de partículas y su superficie específica pueden generar compuestos que aumenten de la toxicidad del residuo, por si mismos o al hacer sinergia con otros presentes.
3. No necesariamente si el agua de las colas es removida antes de ser descargadas (a la presa generalmente).

Teniendo la conexión entre los procesos llevados a cabo para aprovechar los minerales y el comportamiento de las colas se puede relacionar que impacto tiene cada etapa, tanto en el beneficio económico como en la producción y características de estos residuos, además, con un balance de materia y energía se puede cuantificar este costo/beneficio, que es un inicio para buscar mejoras que lleven a procesos sustentables económico, social y ambientalmente.

Cierre, rehabilitación y cuidados posteriores de una instalación minera

Usualmente la mina en sí, la planta de proceso y las instalaciones de manejo de la ganga y las colas, están en operación durante décadas, pero la ganga que queda (si no es utilizada) y las colas (jales), quedan en el lugar durante mucho tiempo después del cierre de operaciones, por lo que se necesita de cuidados especiales para disminuir el impacto ambiental que representan (BREF, 2009), (AIMMPE, 1986).

En muchos casos, las colas y la ganga no contienen sustancias que representen un peligro para el ambiente, en este escenario, durante la fase de cierre el operador de la instalación se debe asegurar que se drena de la presa de jales sea segura, de aplanar la superficie de las presas para que maquinaria pueda operar sobre ellas y posteriormente deben de ser cubiertas con suelo y vegetación (BREF, 2009).

Al hacer la remediación se debe de tomar en cuenta que es posible que en el futuro, esa misma mina se vuelva a abrir, algunas veces la instalación se cierra con la idea de reabrirla posteriormente, otras, ésta cobra nuevo valor al descubrirse nuevos minerales o al desarrollar una técnica que haga su explotación económicamente viable, por este motivo es deseable que los materiales depositados (colas) sean accesibles (BREF, 2009).

Este escenario ocurre por ejemplo, en las minas de potasa, en donde las colas contienen un gran porcentaje de sal (NaCl), que puede ser mayor al 90%, estas colas pueden convertirse en el futuro en una “mina” de sal, otro ejemplo, más a futuro consiste en pensar que algún día se desarrollará un proceso para obtener más beneficio de los jales (BREF, 2009).

Si las colas contienen sustancias de riesgo o estas se pueden generar con la interacción ambiental, se deben de tomar otras medidas enfocadas en la estabilización de las colas, reduciendo la necesidad de monitoreo futuro (K. Adam, 2002).

Por lo general, los aspectos más importantes a considerar en la clausura de minas, respecto a las colas y ganga generadas que tienen impacto a largo plazo son (K. Adam, 2002):

1. La estabilidad física de las construcciones,
2. La estabilidad química de las colas (y en ocasiones de la ganga),
3. El uso futuro del suelo.

Las presas de jales deben de ser estables sobre eventos extremos como terremotos, inundaciones y otras fuerzas destructivas, incluyendo la erosión del aire y el agua para que no representen un peligro a la salud pública y/o al medio ambiente (K. Adam, 2002).

Si las colas o la ganga contienen sulfuros, el potencial de generación del fenómeno de drenaje ácido es de importancia, incluso cuando la mina esta en operación,

generalmente cuando la mina cierra es que este fenómeno se convierte en un problema mayor. Durante la operación de manejo de colas, los vertidos son saturados y distribuidos, mientras que los huecos están cubiertos por un sobrenadante que reduce mucho o incluso impide la oxidación, mientras que después del cierre el nivel del agua baja permitiendo que el oxígeno del aire reaccione con los sulfuros, lo que hace que el fenómeno se intensifique y sea de mucho más impacto y más difícil de remediar (BREF, 2009).

La rehabilitación del sitio se encamina a convertir el área en algo que la comunidad local necesita o pueda hacer uso, esto tiene que ser compatible con la estabilidad a largo plazo del sitio (Zinkgruvan, 2003).

Los problemas sobre la reforestación en lugares con problemas de drenaje ácido, alto contenido de metales, de suelos con alto contenido de arenas, incapaces de retener nutrientes o agua son motivo de trabajos y estudios que son muy extensos para tratarse en este documento, la colección de documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles de la unión europea contemplan estos temas en reportes como “Restoration and re-vegetation of colliery spoil tips and lagoons”, “The reclamation and management of metalliferous mining sites” y “Landscaping an re-vegetation of china clay waste”, mismos que pueden ser consultados (BREF, 2009).

Drenaje ácido (Acid Rock Drainage o ARD)

Este fenómeno representa un problema ambiental muy grave que ha sido estudiado ampliamente, sobre todo en los últimos 20 años, ya que los estándares ambientales se han hecho más estrictos a reflejar la mayor conciencia y preocupación por el medio ambiente, en este documento solo se da una idea y una descripción básica del mismo.

Si se quiere profundizar en el tema, se pueden consultar una gran cantidad de publicaciones científicas procedentes de una serie de programas de investigación internacionales y extranjeros que tienen especial interés en él, algunos de los países más activos al respecto son Canadá, Australia, USA, Suecia, Noruega y el Reino Unido, en México la UNAM y el IPN han realizado colaboraciones con algunas empresas mineras en donde se ha estudiado este fenómeno buscando también aportar soluciones prácticas desde distintos puntos de vista (Ojeda, 2008), (Pacheco, 2006) y (BREF, 2009).

<u>Oxidación de sulfuros (generación de ácidos)</u>(Gonzáles, 2009), (BREF, 2009)

Los sulfuros extraídos del lecho rocoso se formaron bajo condiciones fuertemente reductoras, llevando al azufre a su estado de oxidación más bajo (-2). Los sulfuros más comunes, dada la composición elemental de la corteza terrestre son la pirita ($FeS_{2(s)}$) y la pirrotita ($FeS_{(s)}$) aunque éstos coexisten con otros sulfuros que tienen un alto valor económico mayor como la calcopirita ($FeCuS_{2(s)}$), galena ($PbS_{(s)}$), esfalerita ($ZnS_{(s)}$) y con otros de muy poco valor económico como la arsenopirita ($FeAsS_{2(s)}$). En un lecho rocoso sin alteraciones, el contacto con el oxígeno es muy escaso o

nulo, lo que evita la oxidación de estos compuestos. Sin embargo, cuando los sulfuros se exponen a una atmósfera oxidante y húmeda como la existente en la actividad minera, empiezan a oxidarse, para ejemplificar el fenómeno, que es muy complejo se elige mostrar lo ocurrido a la pirita ($FeS_{2(s)}$):

$$FeS_{2(s)} + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow Fe^{+2} + 2SO_4^{+2} + 2H^+$$

La oxidación del sulfuro, que tiene una cinética lenta y es exotérmica, puede ocurrir también con otros agentes oxidantes como el ion férrico (Fe^{+3}) como sigue:

$$FeS_{2(s)} + 14Fe^{+3} + 8H_2O \longrightarrow 15Fe^{+2} + 2SO_4^{+2} + 2H^+$$

Dentro de los estudios que se han hecho al respecto, los factores que influyen en la tasa de oxidación de los sulfuros son la disponibilidad de oxígeno es la más importante, para mantener una oxidación continua de sulfuros, el oxigeno debe de ser provisto de la atmosfera circundante, esta es la genuina oxidación presentada en la primera ecuación y en la segunda mediante un producto de una oxidación posterior, en donde el ion ferroso (Fe^{+2}) se oxida a férrico (Fe^{+3}) como se indica en la siguiente reacción:

$$Fe^{+2} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{+3} + \frac{1}{2}H_2O$$

El ión férrico contribuye a la oxidación de sulfuros pero a un pH>3.5 se puede hidrolizar y precipitar como oxihidróxido de hierro, como se ve en la siguiente ecuación:

$$Fe^{+3} + 2H_2O + H^+ \longrightarrow FeOOH_{(s)} + 3H^+$$

Aunque la reacción es reversible. También hay evidencia de que el ciclo del hierro entre los estados de oxidación ferroso “+2” y férrico “+3” se potencializa por procesos clave en condiciones anaeróbicas dadas en el manejo de colas, sin embargo, estudios de campo, indican que la oxidación general de los sulfuros se reduce significativamente al implementar barreras de difusión para el oxígeno. El modelado biogeoquímico calibrado con información de campo arroja resultados que no indican que la oxidación de la pirita por el ion férrico juegue un papel significativo en el depósito.

Como ya se ha dicho, muchos factores influyen en este fenómeno, como la actividad bacteriana, pH, concentración de oxígeno, temperatura, proceso galvánico entre diferentes sulfuros etc. todo esto ha sido investigado ampliamente, produciendo ecuaciones de tasa de reacción para la oxidación de la pirita bajo condiciones particulares, mismas que están disponibles en la literatura, sin embargo, bajo condiciones naturales, como las que imperan en una instalación de minería de sulfuros, estos factores son codependientes y son influidos por otros como la superficie disponible para la reacción que depende de la distribución de tamaño de partícula, mineralogía, hidrología y la existencia de materiales químicamente

amortiguadores (buffers) etc. este último aspecto se explica brevemente a continuación por su efecto en el fenómeno.

Disolución de materiales amortiguadores (buffers) y consumo de ácido (Gonzáles, 2009), (BREF, 2009)

Si existen materiales de este tipo, como los carbonatos, en las colas, el ácido producido por la oxidación de los sulfuros (primera y segunda ecuación) y en la precipitación del oxihidróxido de hierro (cuarta ecuación) se consumirá como se ve en la siguiente ecuación:

$$CaCO_{3(s)} + 2H^{+} \longrightarrow Ca^{+2} + CO_{2(g)} + H_2O$$

La disolución de calcita es muy rápida compara con la oxidación de la pirita, por lo que se puede asumir que no es un factor limitante y mientras haya este compuesto disuelto se consumirá el ácido generado a la misma tasa que es generado. Si no hay suficientes compuestos buffer o no están disponibles en el medio o se terminan con el tiempo, el pH del drenaje podría acidificarse y por lo tanto la disolución de metales aumenta mucho, al grado de ser transportados hacia mantos de agua subterránea, suelos cercanos y causar mucho daño. Esto es lo que normalmente se le llama drenaje ácido.

Algunos de los elementos (y compuestos de ellos) que se pueden lixiviar hacia afuera de la presa son As, Ag, Cu, Pb, Zn, Fe, F, Al, Mn, As, V, Mo, K, Ni, Ca, Mg, Si, S, Sb, Se, Cd, Cr, Co, Hg en nitratos, nitritos, sulfatos, sulfitos, bicarbonatos, cianuros, elementos radioactivos entre otros, cuya existencia y concentración varia de sitio en sitio (USEPA, 1994).

El ácido también es consumido por la disolución de otros materiales que actúan como amortiguadores o buffers, como los aluminio-silicatos pero normalmente a presentan una tasa menor de reacción, tal que no pueden mantener el paso de la producción de ácido por oxidación de sulfuros en todos los casos. Ya que la disolución de estos materiales es controlada por la cinética, su efecto es demostrable al analizar la disolución de materiales como el feldespato, muscovita y biotita.

El conocimiento de estas interacciones químicas es la base para poder evitar hasta donde sea posible, el fenómeno de drenaje ácido y en su caso, poderlo “remediar” o limitar su impacto al medio ambiente, el problema real se atiende en cada caso y requiere de un gran conocimiento técnico al respecto, implica costos, a veces muy altos y de un esfuerzo constante, sin embargo, el costo de no atender estos problemas es mayor, sobre todo si se proyectan a largo plazo.

14. MINERIA DE PLOMO Y ZINC

La principal fuente de estos dos metales, son los sulfuros correspondientes, para el Pb, el principal mineral de donde se extrae es la galena (PbS) y para el caso del zinc,

es la esfalerita (ZnS), por lo general estos dos minerales se encuentran juntos en un mismo yacimiento y se extraen conjuntamente. Sin embargo, otros minerales, constituidos por sulfuros de otros metales valiosos también están presentes, en grados y formas diferentes, por lo que hoy en día existen procesos de beneficio que también se ocupan de generar concentrados de éstos, la determinación cuantos y cuales concentrados se producirán depende, en primera instancia de la factibilidad técnica para separarlos y de la viabilidad económica de la operación, algunos de los metales típicos, presentes en yacimientos de sulfuros, además de los de Pb y Zn son los siguientes (BREF, 2009), (AIMMPE, 1986):

El cobre (Cu), presente en minerales como la calcopirita ($CuFeS_2$), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS) y bornita (Cu_5FeS_4), aunque la principal fuente de este metal es óxido la cuprita (Cu_2O) cuya extracción y concentración es económicamente más rentable en la mayoría de los casos que la de los sulfuros antes mencionados, por lo que, aunque esté presente con sulfuros de Pb y Zn no siempre se concentra. Otros minerales que también son fuente de cobre son la malaquita ($Cu_2(CO_3)(OH)_2$), azurita ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$) y la crisocola, que puede presentar varios estados de hidratación ($CuSiO_3.nH_2O$), estas fuentes de cobre tienen una explotación menor aunque en el futuro, los sulfuros, carbonatos, hidroxicarbonatos y silicatos podrían aumentar su importancia (BREF, 2009), (MineralGallery, 2002).

Los minerales de (Fe) como la pirita (FeS_2) es común, misma que se puede desechar en las colas o aprovechar, aunque la principal fuente de este metal son los minerales de sus óxidos como la hematita, magnetita y la siderita, (en orden de importancia) por lo que no siempre se concentra, igual que en el caso de sulfuros y otros minerales de cobre (carbonatos, silicatos etc.) puede que la obtención del hierro a partir de sus minerales de sulfuros se haga más importante (BREF, 2009).

Minerales de Ag frecuentemente están asociados en pequeñas cantidades a la galena y pequeñas cantidades de minerales de Au a sulfuros de cobre, que al flotarse se enmascaran con éste, separándose durante la fundición ya que la proporción Au/Cu es muy pequeña, si las cantidades son mayores pueden llegar a requerir de una línea de proceso adicional para extraerlos, cuya técnica en particular puede variar ya que ésta debe adaptarse a la secuencia de etapas utilizadas para obtener los otros productos (concentrados de sulfuros de Pb, Zn y otros de ser el caso), “insertándose” en la parte más conveniente del proceso (puede ser cualquiera y varía según el caso), algunas técnicas posibles son los conos de separación, conos Reichert, espirales, mesas vibradoras, separadores de medio pesado y separadores magnéticos de alta intensidad (BREF, 2009).

El tungsteno o volframio, generalmente presente en minerales como la scheelita o esquelita (WO_3), asociados a sulfuros de Pb y Zn, tiene un gran valor aunque su concentración es muy baja y si se recupera, generalmente se hace de las colas de flotación de Pb y Zn y/o de alguna corriente “intermedia” en la secuencia de flotación, el elaborar concentrados de este mineral requiere de una “planta” adicional que puede incluir el tamizado de la corriente, una secuencia de conos reichert para concentrar y limpiar, flotación de compuestos metálicos en donde se eliminan restos

de sulfuros y óxidos de otros metales (que en algunos casos se pueden recircular a etapas de flotación de Pb, Zn o algún otro), separación magnética para eliminar impurezas de hierro (como la pirrolita), una limpia en mesas, flotación de otros compuestos presentes (como la arsenopirita), tamizado y limpia en mesas final (AIMMPE, 1986).

PROCESO DE FLOTACIÓN PARA GENERAR CONCENTRADOS DE MINERALES DE PB Y ZN

Para ejemplificar estos procesos de beneficio con un poco más de detalle, se muestra a continuación una breve descripción de un proceso "típico" de procesamiento para obtener concentrados de minerales de Pb y Zn, que describe propiamente a este subsector.

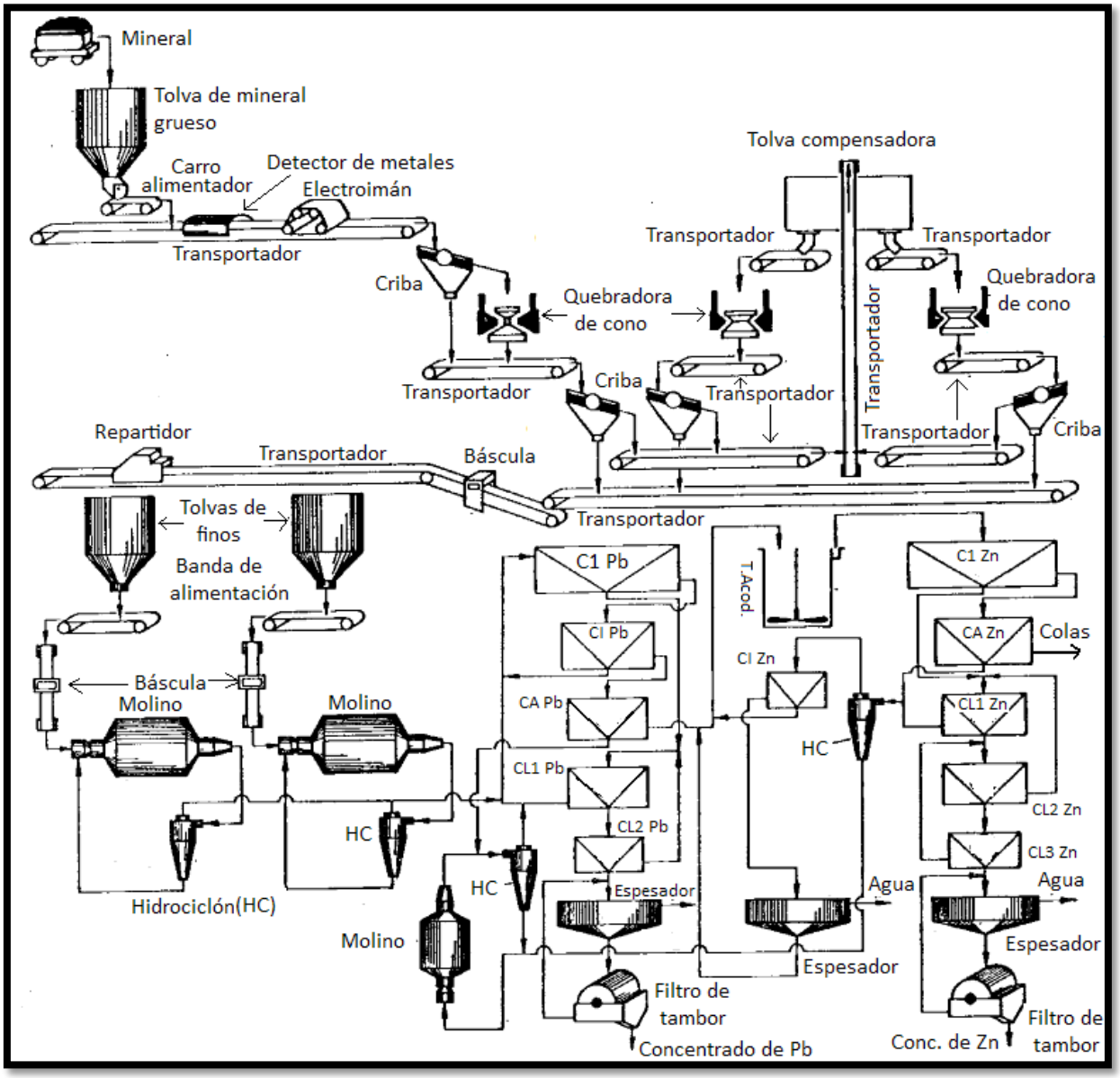


Figura 7. Proceso de beneficio de una mina de sulfuros de Pb y Zn, incluye una

sección de tribulación, molienda, flotación con remolienda, espesado y filtrado, el manejo de la ganga y las colas (jales) no se muestra en este diagrama, modificado de (AIMMPE, 1986)

Trituración

El mineral extraído de la mina, se quiebra en sitio a menos de 18cm de diámetro y se envía a una tolva de mineral grueso, ésta surte a un carro alimentador de banda de velocidad variable que proporciona el material en una banda transportadora que lo lleva hacia la criba de separación de 3.82cm (1.5in) (AIMMPE, 1986)**.**

Los gruesos (mayores a 1.5in) se envían a una quebradora de cono, la descarga de ésta se transportan, junto con los de la criba anterior, a través de una banda hacia otra criba vibratoria con un tamaño de paso de 0.9525cm (3/8in), los finos son enviados hacia las tolvas de almacenamiento de estos materiales, los gruesos se llevan y distribuyen a dos quebradoras de cono por un sistema de bandas que tienen un tamaño de paso de 0.9525cm (3/8in), la descarga de estos equipos se lleva a través de bandas transportadoras, a un par de cribas con un tamaño de paso de 1.27cm (1/2in), los finos se unen con el material de menos de 3/8in de la segunda criba, los gruesos son recirculados hacia las quebradoras de cono referidas anteriormente. La banda transportadora de material hacia las tolvas de finos tiene integrada una báscula y un carro repartidor distribuye la carga entre ambas tolvas (AIMMPE, 1986)**.**

Molienda

El material presente en las tolvas de finos se envían hacia los molinos a través de bandas transportadoras y una báscula integrada que mide el peso del material molido para control de proceso, los molinos utilizados generalmente son de bolas de acero de 3in, éstos equipos están conectados a un circuito cerrado con hidrociclones (dos por molino, trabajando alternadamente) y sus respectivas bombas, la corriente de gruesos se recirculan a la molienda mientras que los finos se envían a la cabeza de flotación. La granulometría de la corriente de finos es 15% mayor a malla 65, 55% menor de malla 200 y 30% mayor a malla 200 (AIMMPE, 1986).

Esta sección cuenta también con un 3er molino de bolas de 1-1/4in para remoler la corriente de la zona de agotamiento de la sección de flotación de Pb-Zn, éste equipo también opera con un hidrociclón, la descarga de finos de éste se juntan con los de los dos primeros molinos de bolas para ir hacia la cabeza de flotación mientras que la descarga de gruesos se recircula al 3er molino de bolas (AIMMPE, 1986).

Flotación

La flotación selectiva del mineral de plomo se lleva a cabo en un circuito que incluye en 4 celdas primarias, otra intermedia, una agotativa, una 1ra limpiadora y 4 segundas limpiadoras (AIMMPE, 1986).

La flotación del mineral de zinc empieza con un tanque de acondicionamiento, 4 celdas primarias, 3 agotativas, una de 1ra limpia, otra de segunda limpia y 4 adicionales de 3ra limpia (AIMMPE, 1986).

Una parte de la corriente de flotación de las celdas agotativas de Zn se envía a un hidrociclón, la descarga de finos de éste alimenta a una celda de flotación intermedia, la corriente de flotación (la superior) se recircula al tanque de acondicionamiento, mientras que la de fondo, alimenta a otro espesador para recuperar agua, los sólidos, ya con menos liquido, también se recirculan al tanque acondicionador que inicia el circuito de flotación de Zn. La descarga de gruesos del hidrociclón se envía al 3er molino, como ya se vio previamente (AIMMPE, 1986).

Espesamiento y filtrado

El concentrado de plomo proveniente de la última celda de limpieza, se bombea a un tanque espesador, la torta de sólidos se lleva a un filtro de tambor que descarga un producto con una humedad menor al 7%, éste se lleva por medio de una banda hacia la zona de almacenamiento, se realiza un procedimiento similar con el concentrado de mineral de zinc. El agua sobrenadante de los espesadores se recupera para reutilizarse (AIMMPE, 1986).

Insumos

Los reactivos químicos se adicionan de manera automática operada desde un cuarto de control en diferentes puntos del proceso, los principales reactivos utilizados son los siguientes, cal hidratada, sulfato de zinc, sulfato de cobre, cianuro de sodio, xantatos y ceniza alcalina, la cantidad adicionada varia de una instalación a otra pero generalmente se adicionan desde unos cuantos gramos hasta unos cuantos cientos de gramos por tonelada de mineral beneficiado (BREF, 2009), (AIMMPE, 1986).

IMPACTO AMBIENTAL DEL PROCESO DE FLOTACIÓN PARA GENERAR CONCENTRADOS DE MINERALES DE PB Y ZN

De forma general, el impacto ambiental es como el descrito previamente en la sección de este documento titulada “impacto ambiental de la minería (General)”. De manera más particular, se tiene la siguiente información.

Nota la información que se presenta a continuación incluye minas conocidas como de “metales base” que incluyen la generación de concentrados de Pb, Zn, Cu, Cd, Sn en forma de sulfuros, algunos de óxidos también poseen óxidos y en algunos casos también se encuentran en péquelas cantidades en yacimientos de sulfuros. Todos ellos, empleando alguna variación del método de flotación fisicoquímica como el mostrado anteriormente para minerales de Pb y Zn.

Consumo de energía

Varía según el proceso y tipo de mineral procesado, algunos valores informativos de

energía eléctrica, para minas de este tipo, en kWh/ton de mena procesada, son: mina 21 a 22, molienda, 11 a 22, manejo de colas de 1 a 3, espesado y filtrado de 0.22 a 3.9. Como consumo total (todas las energías) de 30 a 148 kWh/ton de mena procesada (BREF, 2009).

Consumo de agua

Varía mucho de una instalación a otra, los valores reportados por varias minas de este tipo (aunque incluyen más metales que solo Pb y Zn) tienen un consumo de 0.8 a 6.2m^3/ton de mena procesada (BREF, 2009).

Hay instalaciones mineras que logran el 100% de su abasto de agua a partir del reciclado de aguas de colas, agua de la presa de jales (de la "piscina" de recuperación de agua), del agua de mina y de lluvia, mientras que otras recuperan y reutilizan muy poca agua de su proceso (BREF, 2009).

La recirculación de agua ayuda a ahorrar este recurso, cuya demanda en ocasiones es pesada para el área en donde está la instalación minera y puede afectar a las comunidades cercanas. La recuperación de reactivos también, siendo incluso, poco importante ya que muchos de ellos se degradan (Pacheco, 2006).

Algunas instalaciones no reciclan el agua del sobrenadante de las presas de jales porque utilizan yeso ($CaSO_4$) en su proceso (por varias razones) y éste tapa las tuberías, solo limitándose al reciclaje del agua de los procesos de espesado en la flotación, este volumen puede llegar a ser el 10% del total requerido en la planta.

Emisiones al aire

Las emisiones conducidas de partículas suspendidas varían de una instalación a otra, en el interior de la planta de beneficio, por lo regular se tienen mediciones por equipo que las genera, como molinos y por lo regular se sujetan a la normatividad aplicable a cada caso (BREF, 2009).

Respecto a las emisiones difusas, estudios sobre la depositación de estas partículas en el sitio de explotación en la Unión Europea varían desde 450mg/m^2 hasta 395,000mg/m^2 de "boca" del colector (en números redondeados). El contenido de metales contenidos en ella varían dependiendo el tipo de minerales explotados (BREF, 2009).

El polvo generado por el viento en el área de manejo de colas (presa, relleno de mina, reciclo etc.) puede llegar a ser un problema si el clima es seco y hay corrientes de aire abundantes y relativamente fuertes, algunas instalaciones instalan una cortina de agua en la zona para mitigar este problema. Solo como dato informativo, las mediciones de partículas en aire ambiental, en un radio de 60 a 2,250m de la fuente, en instalaciones de la Unión Europea van desde 12.7 hasta 36.3µg/m^3 (BREF, 2009).

Emisiones al agua

Las descargas de agua, como es de esperarse, contienen una gran cantidad de metales y otros elementos (y sus compuestos) como el Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Zn, Ca, grasas (DQO), partículas suspendidas, sulfatos, cianuros, fosfatos, y otros compuestos. Las plantas de tratamiento de agua deben estar equipadas para lidiar con estos contaminantes y ajustar pH (BREF, 2009).

Contaminación del suelo

Básicamente tiene que ver con el fenómeno de drenaje ácido antes explicado y con la propagación de polvos en algunos casos, las empresas mineras por lo regular tienen un programa de muestreo en sus instalaciones y sus proximidades, el aumento, hasta cierto grado, de los niveles de metales en puntos cercanos a la mina es esperado, sin embargo, se debe de mantener en control para evitar un impacto ambiental excesivo y sobre todo, uno que afecte la salud pública y la economía (BREF, 2009).

11. MINERÍA DE ÓXIDOS DE HIERRO

El hierro es un elemento químico que es sumamente útil en la civilización humana, se utiliza para elaborar una amplia gama de materiales que han permitido al ser humano, construir inmuebles, máquinas y otras estructuras de gran importancia.

Las menas de hierro comerciales actuales, son obtenidas de formaciones sedimentarias del proterozoico, siendo la hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y la siderita los minerales de óxidos más importantes. Los principales productores de éstos son Rusia, Brasil, China, Australia y los Estados Unidos de América. Otros depósitos incluyen carbonatos, fosfatos, silicatos, sulfuros entre otros.

La actividad minera tradicional para los óxidos de hierro es como la descrita previamente en la sección (de este documento) de “minería”. Los tipos de minas que producen mena de hierro son subterráneas y a cielo abierto.

Procesado de la mena

Típicamente después de la extracción, la mena es triturada en equipos cercanos a la misma mina, luego se lleva a molinos en donde se reduce aun más el tamaño de partícula de ésta hasta el tamaño requerido. Durante el proceso, la mena pasa por una serie de tamices que permiten ir seleccionando el tamaño de grano adecuado y regresar a la molienda los que no lo tiene (BREF, 2009).

Las etapas posteriores dependen del tipo de mena en particular, composición química, recursos tecnológicos y económicos disponibles ente otros. Los métodos más comunes para este tipo de menas son la separación magnética, por gravedad y/o por flotación. El tipo de mena y el método de tratamiento influyen mucho en la cantidad, tipo y composición de las colas (BREF, 2009).

El proceso de flotación para óxidos de hierro es muy similar al que ya se explicó para Pb y Zn, siendo incluso más simple si solo se requiere recuperar mena de hierro y no de más metales. Como ejemplo se describe brevemente un proceso de concentración por medio de separadores magnéticos en seco, en húmedo, con apoyo de dos celdas de flotación, usado en la mina de Kiruna (BREF, 2009).

La mena, previamente triturada en campo, se vierte a un **tambor de separación magnética en seco**, que hace el primer corte de mineral rico en hierro (más del 50% en peso), este material se envía a un **molino autónomo**, los guijarros, se envían a un tamiz mientras que el resto del material a un separador de tornillo. Del **tamiz**, los finos se regresan a la corriente de alimentación en la corriente de agua de proceso, mientras que los gruesos (guijarros) van a un segundo molino (BREF, 2009).

El **clasificador de tornillo** genera dos corrientes, los gruesos se envían a la alimentación del molino autónomo y los finos hacia el **primer separador magnético húmedo**, ahí se vuelve a separar la porción de mineral más rica en hierro del resto, enviando la primera al segundo molino que se une a los gruesos del tamiz anterior y la segunda hacia el espesador de colas (BREF, 2009).

El **segundo molino** devuelve los gruesos a la alimentación del primer molino y los finos se envían a un **hidrociclón**, éste divide la corriente otra vez, entregando los finos al **segundo separador magnético húmedo** y los gruesos los devuelve al segundo molino (BREF, 2009).

La mena rica en hierro se pasa desde el segundo separador magnético húmedo a una celda **primaria de flotación** mientas que el resto del material se envía al **espesador de colas**, la **cabeza** de la celda primaria se envía a un **tercer separador magnético húmedo** y la cola a la celda de agotamiento, la cabeza de esta última se recircula a la celda primaria y el resto del material se envía a un **cuarto separador magnético húmedo** que manda guijarros de mena de hierro al segundo molino y el resto del material se va a las colas de proceso (BREF, 2009).

El tercer separador magnético húmedo envía la mena rica en hierro a un **tambor de mezclado** y bombeo y el resto del material al espesador de colas. Del tambor de mezclado, se envía la mena en base húmeda hacia la planta de peletización de la siderúrgica. La mena enviada contiene alrededor del 68% de concentración de hierro (base seca) (BREF, 2009).

El consumo de agua en la planta de beneficio es de alrededor de 2.6m^3 por tonelada de mena procesada, la cual puede provenir orígenes pluviales, agua de mina, agua recuperada del proceso o del área inundada de la presa de colas. Se utilizan ácidos grasos como colectores, silicato de sodio como depresor de flotación e hidróxido de sodio como acondicionador.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MINERÍA DE ÓXIDOS DE HIERRO

Las emisiones al aire son principalmente partículas solidas generadas durante las operaciones de extracción y trituración.

Las emisiones de agua son relativamente pequeñas si no se toma en cuenta el agua que acompaña a las colas desechadas.

Las colas del proceso constituyen el principal problema ambiental de la operación, por su volumen y características, éstas contienen silicatos, óxidos, fosfatos, álcalis, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, S, Sc, Sn, Sr, V, Y, Zn, Zr (BREF, 2009).

La descripción general del impacto ambiental de la minería sirve también para enriquecer la información dada aquí.

14. MINERÍA DE CARBÓN

Las minas de carbón, son tanto de minería subterránea (varios tipos) como a cielo abierto, las primeras operaciones de extracción son como las que se describieron previamente, luego el proceso generalmente es sencillo, después del triturado (a un lado de la mina) se envía el material a un **molino** que reduce su tamaño aun más, la descarga de éste llega a un **tamiz** que envía los gruesos (mayores a 120mm) a una **banda de clasificación** que los entrega a **tambores** y los finos a un **homogeneizador**. El primer tambor dosifica su carga al homogeneizador, mientras que el segundo sirve de depósito temporal a material de desecho que va a las colas (BREF, 2009).

Del homogenizador el material pasa a un **segundo tamiz**, que envía los finos (<10mm) a un clasificador de aire y los gruesos (entre 10 y 120mm) a un concentrador y separador por gravedad (tipo “JIG”) que trabaja con agua como fluido viscoso, que para fines explicativos será llamado el primer JIG.

Uno de los efluentes del **primer JIG** se envía a un **tamiz** que separa el agua de éste del **carbón de grano grueso** para entregarlo como producto, otra, con carbón más fino se envía al segundo JIG (de finos) y una tercera corriente con material de desecho se envía a las colas (se junta con la corriente de desecho del segundo JIG) (BREF, 2009).

El **clasificador de aire** colecta los polvos más finos (menores a 0.5mm) y envía el resto del material (entre 10 y 0.5mm) al **segundo JIG** (de finos), uno de los efluentes de éste lleva los **finos** hacia un **tamiz** que sirve para eliminar el exceso de agua, luego un **filtro** hace el resto para finalmente colectar este producto (carbón en grano fino), otra, con los granos medianos se envía a una centrifuga para retirarles el exceso de agua y entregarlos como producto (**carbón de grano medio**), un tercer efluente lleva el material de desecho hacia las colas (BREF, 2009).

Toda el agua proveniente de los tamices, filtros y centrifugas se colecta y se envía a un **primer espesador**, el sobrenadante pasa a una **celda primaria de flotación**, la **cola** se envía a un **segundo espesador** y los sólidos a un **filtro de cámara** que elimina el exceso de agua, los sólidos son colas de proceso y el agua se recircula hacia el primer espesador. La cabeza de la celda de flotación primaria se envía a un **filtro de vacío** que elimina el exceso de agua para entregar el **producto principal** (concentrado de carbón), el agua recuperada en el filtro de vacío se recircula al primer espesador (BREF, 2009).

En el caso de la producción de metales ferrosos (acero, hierro), el concentrado principal de carbón, se envía a la coquizadora y el carbón fino, mediano y grueso se puede aprovechar en la planta de sinterizado o en el alto horno.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MINERÍA DE CARBÓN

Adicionalmente a la explicación general dada en la sección de “minería” este documento, hay que considerar que las colas de este proceso pueden contener una concentración mayor de materiales radioactivos y causan problemas de drenaje ácido (ya explicado) de forma similar a las menas de sulfuros dado el contenido de pirita que se tiene en la mezcla de minerales (BREF, 2009).

METALURGIA FÉRREA

El hierro y el acero han tenido un papel muy importante en el desarrollo de la civilización humana sobre varios milenios, teniendo aplicaciones en la construcción, agricultura, en la guerra, en la generación y distribución de energía (eléctrica), en la fabricación de equipo y maquinaria, en la vida doméstica y del hogar, en medicina, entre muchas otras.

Los materiales de hierro y acero fueron claves para la revolución industrial, junto con el carbón y las fibras (como el algodón), los desarrollos tecnológicos de comienzos del siglo XVIII y posteriores permitieron un crecimiento de su producción de manera importante, haciéndose de manera exponencial para segunda mitad del siglo XX (BREF, 2001a).

La globalización de la economía mundial ha tenido un profundo efecto sobre la industria de metales ferrosos (y la seguirá teniendo). Debido o a causa de la situación del mercado, esta industria está sufriendo cambios estructurales importantes, lo que ha llevado al desarrollo de nuevos conceptos en la producción de acero (p.e. nuevas técnicas de colada, de fundición directa, de reducción de fundición, de hornos de arco eléctrico etc.). La alta competitividad del mercado impulsa la consolidación de la industria del hierro y acero, favoreciendo las alianzas, operaciones en colaboración y compras de unas por otras, dándoles una ventaja a las instalaciones integradas, es decir, aquellas que tienen en sí mismas, los diferentes procesos, que intervienen en la producción de acero, trabajando de forma coordinada, reduciendo costos y aumentando la productividad.

La industria del hierro y el acero es intensiva en el consumo de materias primas y de energía y lo es todavía más si se toman en cuenta las actividades mineras propias de los materiales utilizados (como la mena de hierro, carbón (o coque), piedra caliza, cal, aleantes entre otros). Por lo que fácilmente se entiende por qué el impacto ambiental de esta industria es elevado y objeto de importantes acciones para disminuirlo, sobre todo en la generación de emisiones a la atmosfera y la generación de residuos sólidos (BREF, 2001a).

Dentro de la metalurgia férrea existen dos tipos de empresas, dada su importancia económica, ambiental y estratégica, estas son las siderúrgicas, concretamente las integradas, y las fundidoras. La principal diferencia entre una siderúrgica y una fundidora es el proceso en sí mismo, ya que tanto una como la otra pueden utilizar chatarra y minerales como fuente de hierro.

Por lo general, la siderúrgica obtiene la mayor parte del hierro metálico a partir de los minerales que lo contienen, que usualmente son óxidos que necesitan reducirse, aunque el uso de chatarra, propia o de terceros, sea común, al menos en un cierto porcentaje. Mientras que en las fundidoras, la mayor parte de la carga consta de chatarra y otras fuentes de metal metálico (como lingotes de Fe y de aleantes entre otros). Algunas fundidoras utilizan minerales y chatarra, otras solamente fuentes de hierro metálico como chatarra o lingotes entre otros.

Las siderúrgicas integradas son más complejas que las fundidoras, incluso hay empresas siderúrgicas que tienen acoplado el sistema de colada continua a una casa o tren de moldeo parecido al existente en fundidoras para hacer una gama de productos más amplia y algunas otras, tienen plantas completas de fundición “tradicional” integradas también, lo que les permite procesar un volumen mayor de chatarra y/o hierro metálico de otras fuentes (como lingotes de metal).

Otra diferencia es que las siderúrgicas por lo general se enfocan en producir productos como placas, láminas, placas chapadas, tubos, varillas, alambrones, perfiles para construcción etc. hechos con diferentes grados de acero, mientras que las fundidoras producen piezas moldeadas más diversas y manejan también aleaciones de hierro que no son aceros. Nota: Las siderúrgicas también pueden, en teoría, producir aleaciones de hierro que no entran en el grupo de los aceros.

Los tratamientos de mejora (térmicos, termoquímicos, químicos superficiales, electroquímicos etc.) de propiedades por lo general se hacen en ambas instalaciones y/o por terceros especializados (el cliente por ejemplo), las operaciones de corte, soldadura se llevan a cabo en ambas.

Por su importancia, esta sección del presente documento, describe los procesos llevados a cabo por siderúrgicas integradas (sin contar la parte de minería, previamente explicada) y posteriormente por fundidoras, el aspecto de los tratamientos de mejora de propiedades (térmicos, termoquímicos etc.), corte, soldadura de metales, se mencionan a lo largo de la descripción de procesos de estas dos instalaciones y posteriormente, con más detalle un una subsección propia.

MANEJO DE MATERIALES EN UNA SIDERÚRGICA INTEGRADA

Es, en varios casos, la primera etapa que una instalación siderúrgica tiene, la segunda (o tercera, según se vea) si también se tiene integrado el proceso de extracción y concentración de minerales utilizados.

El **manejo de materias** primas en la industria del hierro y acero es una parte importante del proceso productivo por el volumen manejado. Estos materiales son usualmente transportados al sitio a granel por tren, camiones de carga y/o barcos, tanto los productos intermedios, como el coque y el sinterizado, como las materias primas se tienen que almacenar en silos o en patios y luego ser transportados hacia las unidades de proceso que los requieren, usualmente mediante bandas transportadoras (BREF, 2001a).

En el siguiente diagrama se muestra un ejemplo de la logística llevada a cabo en una instalación siderúrgica integrada, la extracción, concentración de minerales y fabricación de pellets no está incluida.

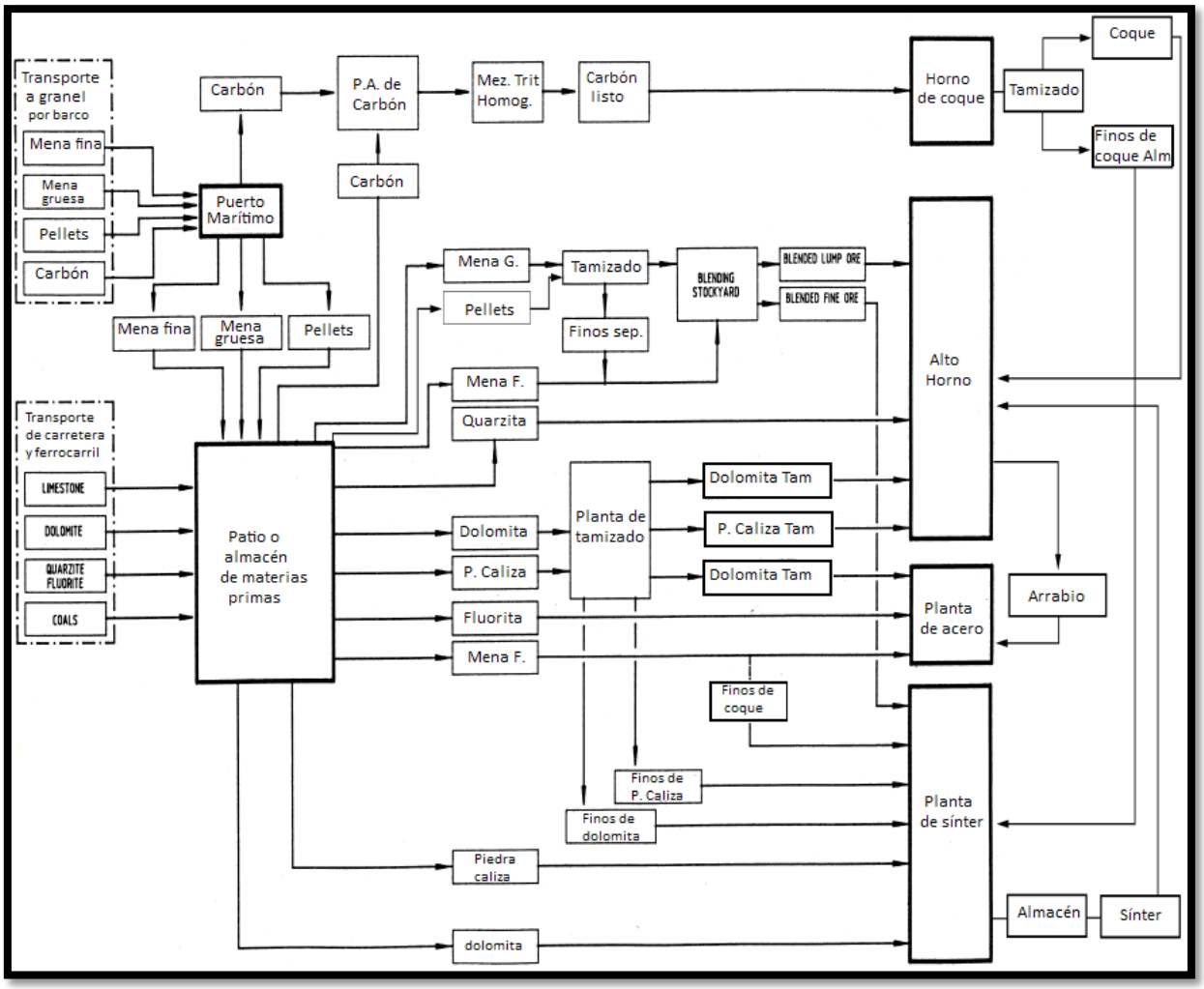


Figura 8. Logística de materiales en una instalación siderúrgica, modificada de (BREF, 2001a)

IMPACTO AMBIENTAL DEL MANEJO DE MATERIALES EN UNA SIDERÚRGICA INTEGRADA

Además de los gases de combustión, que dependen del combustible utilizado, el polvo acarrado por el viento desde los patios, bandas transportadoras y puntos de transferencia puede llegar a ser una fuente importante de emisión de partículas suspendidas. Cuando los materiales incluyen compuestos que pueden ser lixiviados, como hidrocarburos y éstos son almacenados en patios no pavimentados, es necesario considerar las escorrentías de agua como emisiones de contaminantes al suelo y a cuerpos de agua (si los hay).

RUTAS GENERALES PARA ELABORAR ACERO EN GRANDES CANTIDADES

Para elaborar acero, existen 4 “rutas” utilizadas que son: la del alto horno y el horno básico de oxígeno (Basic Oxygen Furnace o BOF), la fundición directa de chatarra (en horno de arco eléctrico), reducción en fundición (SRI) y reducción directa (DRI).

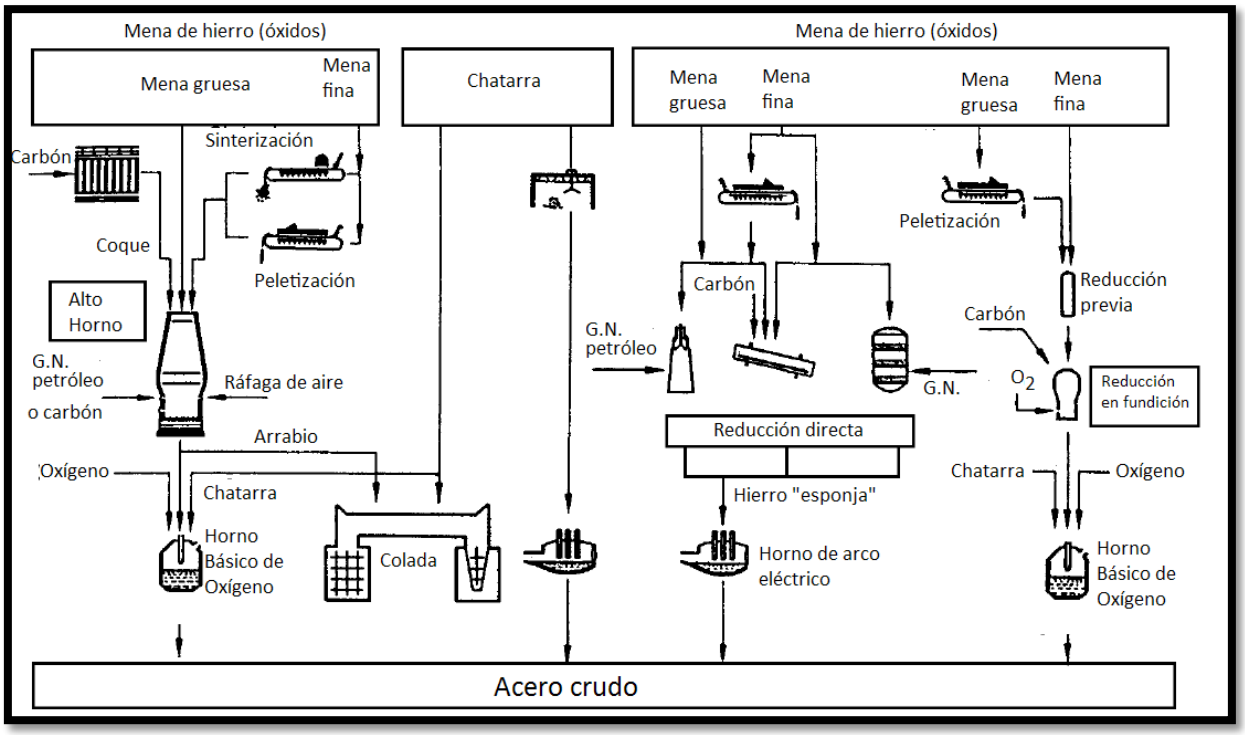


Figura 9. Esquema de las 4 formas comerciales de hacer acero, la del alto horno y el BOF, fundición directa de chatarra en arco eléctrico, reducción en fundición y reducción directa, modificado de (BREF, 2001a)

Nota: La “reducción” es de tipo químico, refiriéndose al proceso mediante el cual, un átomo disminuye su número de oxidación, ganando electrones.

Actualmente la más común es la del alto horno, en los Estados Unidos de América,

representa el 65% de la producción de acero y el 35% restante por arco eléctrico (EAF por sus siglas en inglés), en el mundo, el porcentaje de la producción de acero crudo por fundición directa de chatarra fue de 2.5% y por reducción directa (DRI por sus siglas en inglés) fue del 1.5% aproximadamente, aportado por instalaciones en Alemania y Suecia. Dado el aumento en el costo de la energía, el interés por alternativas tecnológicas como los procesos de DRI o SRI.

PROCESOS EN SIDERÚRGICAS INTEGRADAS

La "ruta" clásica para hacer acero, descrita como la del "Alto horno y el BOF (horno básico de oxígeno), además de ser la más utilizada actualmente, es claramente la más compleja, realizada en complejos industriales que se conocen como "Siderúrgicas Integradas", que se caracterizan por "redes" de flujos interdependientes de materia y energía entre las diferentes unidades de producción como plantas de peletización, sinterizado, coque, altos hornos, hornos básicos de oxígeno (también llamados "convertidores de oxígeno"), hornos de cuchara para la adición de aleantes, dispositivos de colada continua para hacer planchones, tochos etc. laminado en caliente, laminado en frio, recubrimientos y/o tratamientos superficiales (cromado, estañado etc.).

Algunas compañías siderúrgicas, también incluyen también instalaciones de moldeo de piezas que implica tener también una arenería, fabricación de moldes y corazones, desmolde, tratamientos térmicos, eliminación de sobrantes, limpieza mecánica, química y en algunos casos, tratamientos químicos superficiales.

Antes de describir los procesos individuales con mayor detalle, a continuación se da una vista general al proceso.

Proceso general

Para ejemplificar de manera más clara y ágil, se muestra la siguiente serie de figuras, que ilustran sobre los procesos llevados a cabo en una siderúrgica integrada "típica", empezando con las plantas de coque, peletizadoras y de sinterizado hasta los productos del laminado en caliente, en frio y con tratamientos superficiales (cromado y estañado).

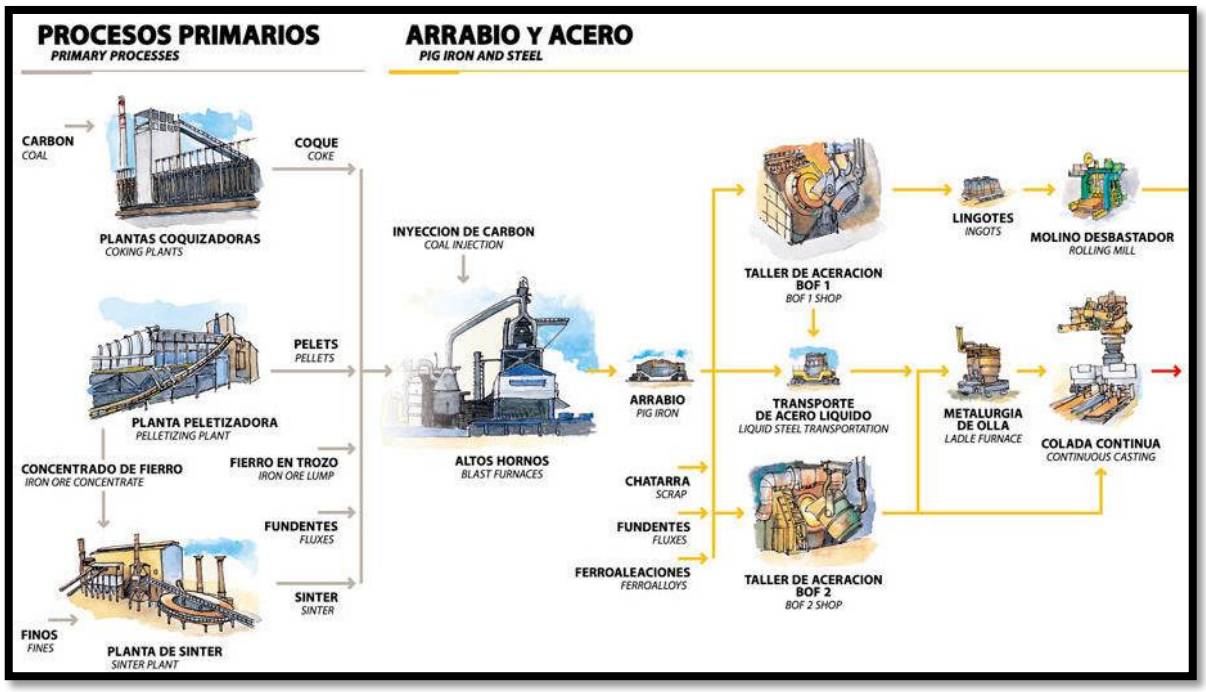


Figura 10. Procesos propios de una instalación industrial siderúrgica integrada, tomado de (AHMSA, 2010)

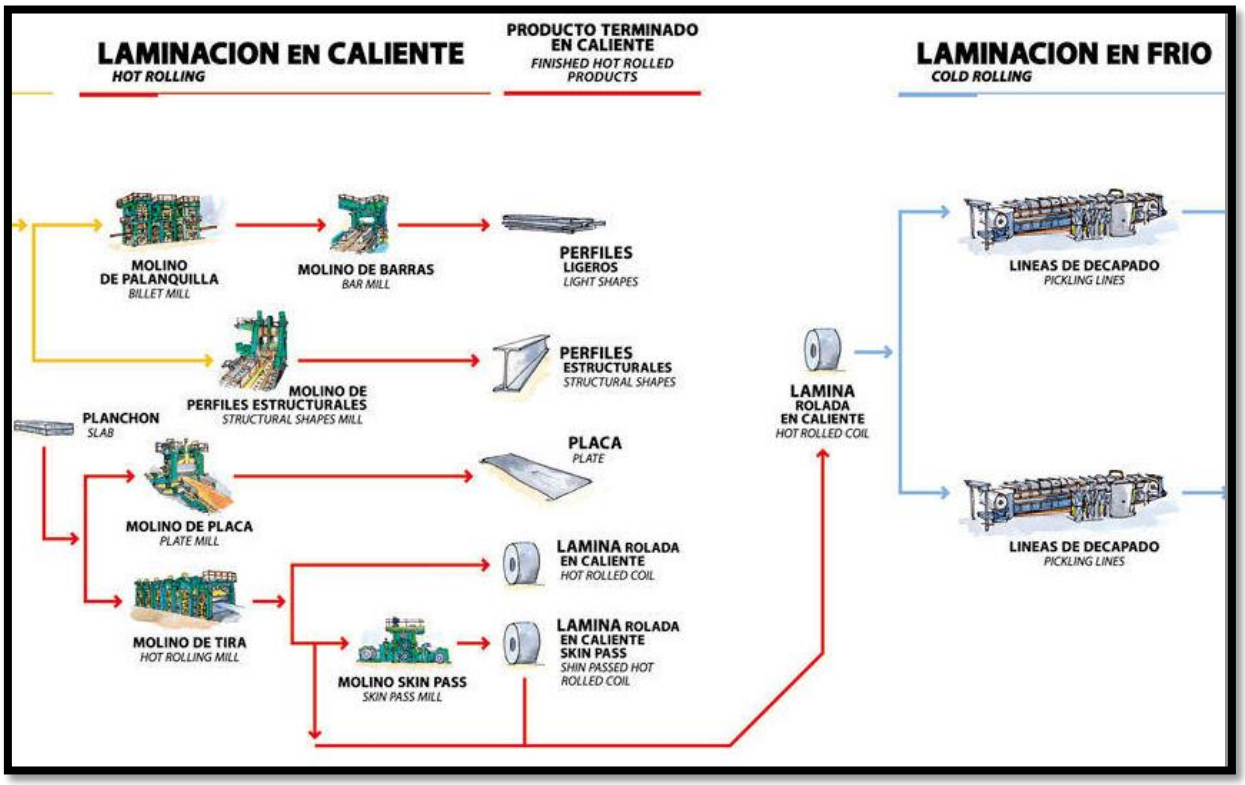


Figura 11. Procesos propios de una instalación industrial siderúrgica integrada, tomado de (AHMSA, 2010)

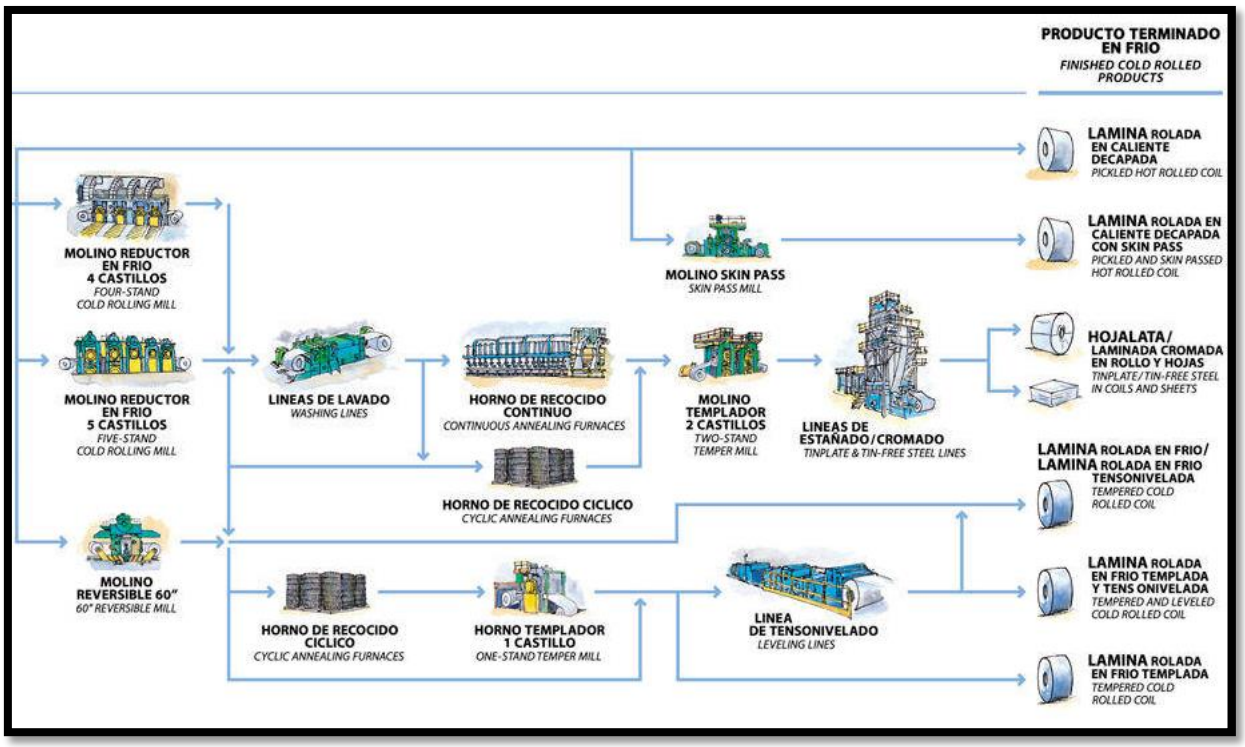


Figura 12. Procesos propios de una instalación industrial siderúrgica integrada, tomado de (AHMSA, 2010)

En una siderúrgica integrada, el alto horno es la unidad operacional principal en donde ocurre la reducción de los óxidos de hierro y la fusión del hierro para formar el arrabio (metal de primera fusión de hierro).

En los altos hornos modernos de alto desempeño, se requiere que la carga sea preparada adecuadamente, trabajo que realizan las plantas de sinterización y de peletización. Los pellets casi siempre se hacen de una mena de hierro bien definida (hematita, siderita, ferrita) o concentrado, en ocasiones en las instalaciones de la mina y en otras, en las de la siderúrgica, misma que, cuando es posible, se localiza cerca de la mina. El sinterizado generalmente se hace en la siderúrgica, mezclando mena fina, residuos de los hornos y aditivos específicos (BREF, 2001a).

Los agentes reductores principales en el alto horno son el coque y carbón en polvo que dan origen al monóxido de carbono (CO) e hidrogeno (H_2) que son los que reducen los óxidos de hierro, el coque y el carbón también sirven de combustibles para el proceso. El coque se produce en plantas coquizadoras mediante destilación destructiva del carbón (varios tipos) y se usa porque tiene mejores propiedades físicas y químicas que el carbón. Cuando es necesario, se utilizan otros combustibles/agentes reductores como el petróleo (aceite mineral, combustóleo), combustóleos gas natural y en algunos pocos casos, plásticos. La “ráfaga” caliente de aire provee del oxígeno necesario para formar el CO, que es el agente reductor básico para los óxidos de hierro (BREF, 2001a), (AHMSA, 2012).

El alto horno se alimenta por la parte superior, a través del tragante, mediante cargas sucesivas de coque y mezclas de sinterizado, pellets, mena de hierro gruesa y fundentes (como la piedra caliza, cal, fluorita entre otros), en el horno la mena de hiero es reducida a medida que se adentra en él hasta que se convierte en hierro metálico liquido ($Fe^{0}_{(L)}$), que sale por la parte inferior junto con la escoria, hacia un crisol de grafito (AHMSA, 2012).

La escoria del alto horno es retirada, enfriada, granulada y peletizada, algunas compañías la venden a cementeras para que sea coprocesada en el kiln, otro uso es como material para la construcción de caminos, calles, carreteras etc., si no es posible tampoco, se llevan a confinamiento en pozos de relleno (slag pits) (BREF, 2001a), (AHMSA, 2012).

El hierro que sale del alto horno, es conocido como arrabio (pig iron), se traslada a través de piqueras y canales a carros termo, para eliminar el azufre, se aplican reactivos como carburo de calcio, usualmente en una unidad o planta desulfuradora. Posteriormente, se lleva el arrabio desulfurado al BOF (horno básico de oxígeno) y se carga después de la chatarra (en proporción arrabio/chatarra hasta 80/20 por lo general) en donde se reduce el % de carbono presente (igual o mayor al 4%) a menos del 1% generalmente mediante la inyección de oxígeno, además, también se utilizan nitrógeno y argón para la refinación (purificación) del acero crudo, éste pasa luego a un horno de cuchara en donde se afina el material, añadiendo aleantes, que son otros metales que le confieren las propiedades necesarias, de ser necesario, de ser necesario, se pasa a una estación de metalurgia secundaria para afinarlo y asegurar que cumpla con las especificaciones, estos se hacen en el horno de cuchara y/o hornos secundarios de afinamiento y puede incluir: tratamiento de vacío, calentamiento, inyección de sustancias, mezclado y homogenización, adición de aleantes especiales, agitación magnética en colada continua entre otros (BREF, 2001a), (AHMSA, 2012).

Para hacer el “planchón” el acero líquido se lleva a un equipo distribuidor, que básicamente es una caja metálica recubierta de ladrillo refractario, por la base de éste, el material se alimenta a un molde oscilatorio de cobre que se encuentra enfriado por agua, una serie de rodillos, también enfriados por agua, mueven el planchón mientras se enfría y solidifica. Una vez que sale la pieza, es llevada a una sección de corte con antorchas de oxígeno que le dan las dimensiones adecuadas, una segunda etapa de corte permite afinarlas, los planchones listos se marcan para identificarse posteriormente y se almacenan o se llevan directamente a la etapa de laminación en caliente, misma que puede variar según el producto a elaborar (AHMSA, 2012).

Nota: Para más detalle sobre el corte de metales, se puede consultar la subsección de este documento “corte de metales”.

Para hacer placas de acero, el planchón se calienta hasta 1,300ºC aproximadamente, luego en una serie de molinos de rodillos de dos direcciones (o reversibles), la placa se aplana hasta las dimensiones necesarias, posteriormente la

placa se envía en una banda a una sección de enfriamiento y luego a otra de corte de ser necesario. Este producto es utilizado en la elaboración de maquinaria industrial, agrícola entre otras y es de suma importancia (AHMSA, 2012).

Para hacer lamina rolada (enrrollada) de acero, el planchón se calienta hasta 1,300ºC aproximadamente, luego pasa por una serie de molinos que reducen su espesor gradualmente, al final de esta línea hay un sistema de enfriamiento y enrolado que genera el “rollo verde”, este ya se puede vender o ser sometido a otros procesos, conocidos como de laminación en frío (AHMSA, 2012).

La laminación en frio inicia con un baño en una solución de HCl para eliminar óxidos de la superficie, operación que se conoce como decapado, luego, una serie de molinos en frio, reducen el espesor paulatinamente, luego, el rollo se lleva a una etapa de recosido que sirve para disminuir la dureza del material, posteriormente se pasa por otra serie de rodillos (molinos) que templan el material, algunos productos, son sometidos posteriormente a una serie de equipos que mediante procesos mecánicos, mejoran la superficie y otras propiedades del material (AHMSA, 2012).

Cuando es necesario, los rollos se envían a una etapa de tratamiento superficial, para mejorar, aun más sus propiedades, estos tratamientos suelen ser el estañado y el cromado (AHMSA, 2012).

Para hacer piezas de acero para la construcción, denominados perfiles pesados, el planchón se corta en secciones cuadradas conocidas como “tochos”, luego éstos se calientan hasta 1,250ºC para luego ser sometidos a una serie de máquinas conforman la pieza final como vigas, ángulos y otras (AHMSA, 2012).

PLANTA DE SINTERIZADO

El desempeño superior de los altos hornos actuales es, en buena parte, gracias a plantas como la de sinterizado que preparan las materias primas a utilizar, mejorando su permeabilidad y disposición a ser reducidas, esta preparación exige la aglomeración, ya sea por peletización o por sinterizado, la carga consiste en una mezcla de mena fina, de un mineral o mezcla precisa de varios, aditivos, materiales que contienen hierro (Fe) que se reciclan de procesos posteriores, como el polvo grueso del gas y lodos del alto horno, de molinos, colada entre otros, a los cuales se les adiciona polvo fino de coque (“breeze”, que literalmente significa “briza”) para permitir la ignición de la mezcla (BREF, 2001a).

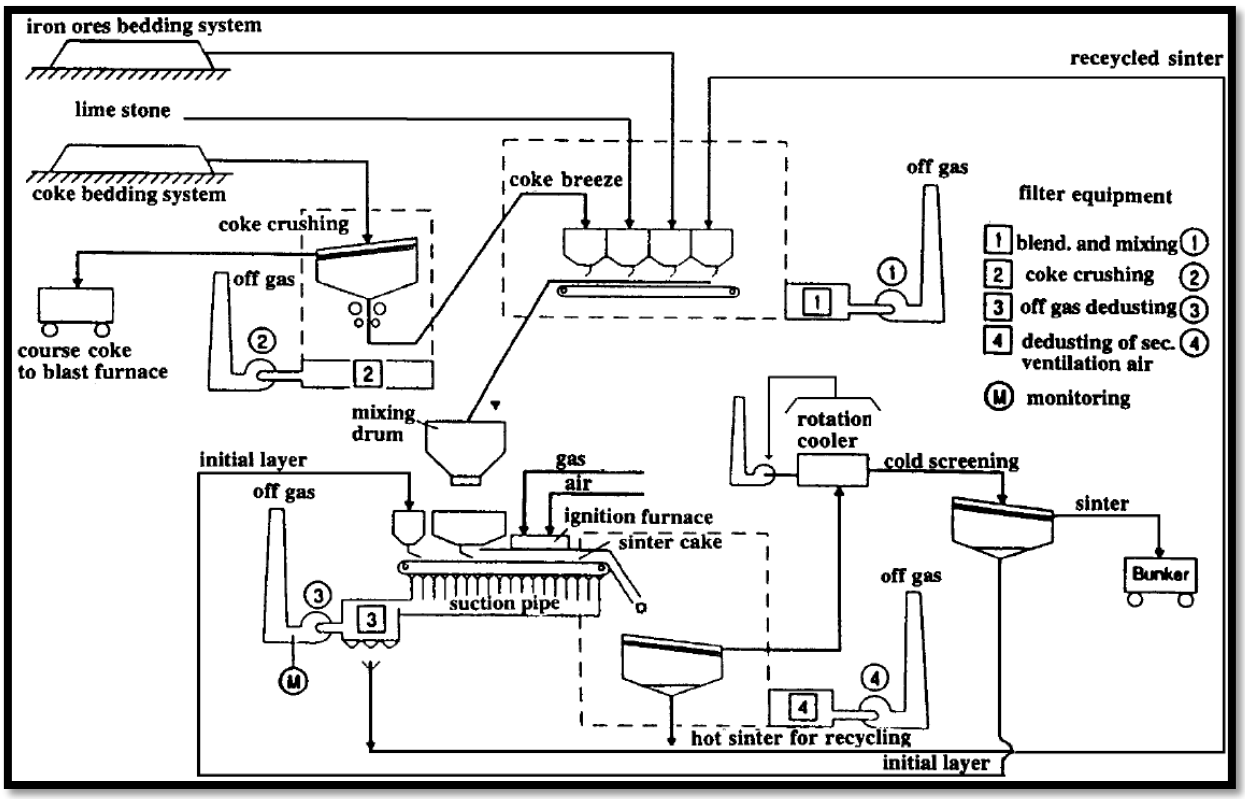


Figura 13. Proceso de sinterizado utilizado en siderúrgicas para mejorar la alimentación al alto horno y de esta manera, lograr un mejor desempeño de éste.

En la figura se aprecian los puntos de generación de emisiones de partículas suspendidas al aire, mismas que se procuran capturar y reciclar al proceso por motivos económicos, ambientales y de seguridad y salud laboral, tomado de (BREF, 2001a).

La operación de sinterizado requiere que los materiales se **mezclen** adecuadamente en una etapa anterior, esto involucra disponer en capas a los distintos materiales en áreas preparadas, en cantidades precisas, la adición de material de reciclo de otras etapas se hace también aquí. Las camas de mena son usualmente terminadas con una capa de material grueso que evita que el viento las arrastre, al comienzo de la operación de sinterización, la mezcla de mena se lleva desde las camas hasta las **tolvas** de la planta de sinterizado (BREF, 2001a).

Los **aditivos**, como la **cal**, **piedra caliza**, olivino, polvo colectado de los molinos, polvos retirados de la corriente de gas del alto horno, sinterizado de reciclo del tamizado de éste (partículas de menos de 5mm) y lodos de varios orígenes (generalmente en cantidad relativamente menor), son añadidos también (BREF, 2001a).

El **coque** (tamaño de partícula <5mm) es el combustible más utilizado para el proceso, producido de la planta de coque es molido para reducirle el tamaño de partícula y luego llevado a una tolva, la antracita es una alternativa para siderúrgicas

que no tienen la capacidad suficiente de coquizado o acceso a coque de fuentes externas.

La mena y los finos de coque, se pesan en **bandas transportadoras** y luego se cargan en un **tambor** de homogenizado, ahí, se mezclan completamente y la mezcla se humedece para favorecer la aglomeración de los materiales, formando pequeñas esferas, denominadas micro pellets, que mejoran la permeabilidad de la cama de sinterizado (BREF, 2001a).

Las **partículas** generadas durante las operaciones de mezclado y homogenizado se **colectan** mediante la extracción de aire para luego ser colectadas y **recicladas** al proceso, eliminando lo más posible, las pérdidas de material y las emisiones de partículas suspendidas al aire (BREF, 2001a).

La operación de sinterizado consiste básicamente en una rejilla larga de hierro moldeado resistente al calor, el **material a ser sinterizado** se coloca en la superficie de una capa de 30 a 50mm de profundidad de sinterizado de reciclo, esta capa evita que la mezcla pase por los agujeros y rendijas de la rejilla, protegiéndola del calor directo y la mezcla incandescente.

En plantas actuales de sinterizado, la capa de material a ser sinterizado es de 400 a 600mm de profundidad aunque en plantas más antiguas la profundidad es menor. Al inicio de la rejilla hay un **pabellón de quemadores** de gas que encienden los finos de coque de la mezcla, corriente abajo, un **ventilador** genera un flujo de aire de proceso a lo largo de toda la cama de sinterizado hacia unas cámaras de distribución localizadas por debajo de la rejilla, conocidas como “cajas de viento”, el flujo de gas de desecho varía desde 350,000 a 1,600,000Nm^3/h, según el tamaño de la planta y las condiciones de operación, (EC Sinter, 1995). Típicamente el flujo de aire es entre 1,500 a 2,500Nm^3/t de sinterizado de grado (útil o producido) (UBA, 1997).

Conforme la mezcla de sinterizado se mueve a lo largo de la rejilla, el frente de **combustión** es marcado corriente abajo a través de la mezcla, esta condición genera una temperatura de entre 1,300 y 1,480ºC y energía suficiente para unir las partículas más finas a una masa de “escoria” (clinker) que se conoce como sinterizado (BREF, 2001a).

Durante este proceso se generan una serie de **reacciones químicas y metalúrgicas** que le dan las propiedades al sinterizado pero que también generan emisiones de polvo y gases, las reacciones ocurren al mismo tiempo y se influyen unas a otras, ocurriendo en estado sólido, gaseoso y en fase heterogénea (dos fases involucradas), algunas de las reacciones y procesos físicos son características de mezclas con una razón de composición de CaO/SiO_2 de entre 1.5 a 1.7 (basicidad) (Matzke, 1987) son: evaporación del agua de humedad, precalentamiento y calcinación de componentes básicos, encendido de finos de coque y reacciones entre el carbón, pirita, cloruros, fluoruros y oxígeno, descomposición de hidratos y separación de carbonatos, reacción del CaO y la hematita, reacción de silicatos con el óxido de calcio, óxidos de hierro para generar una fase fundida de silicatos,

formación de compuestos de sulfuro de calcio y fluoruros junto con cloruros de álcalis y cloruros de metales, formación de cavidades y canales en el sinterizado por la expansión de los gases producidos en la combustión del coque y la evaporación del agua presente, procesos de re oxidación y re cristalización, que generan dureza y adhesiones durante el enfriamiento del sinterizado, formación de grietas por el estrés térmico durante el enfriamiento, modificación de la microestructura de los componentes entre otros (BREF, 2001a).

Cuando el enfriamiento no se hace en la rejilla, el material se lleva a un **enfriador**, éste es típicamente una estructura rotatoria grande (de 20 a 30m de diámetro), en donde el sinterizado se coloca en una capa de más de un metro de espesor para que se enfrié mediante una corriente ascendente de aire (atraviesa lo ancho de la capa), los flujos de aire son de 1,500 a 2,500Nm^3/ton de sinterizado, lo que lleva a flujos de entre 100,000 y 1,000,000 Nm^3/h. En algunas plantas, el flujo de aire de enfriamiento, ya calentado por el sinterizado, se utiliza para precalentar el sinterizado verde (materiales que van hacia el pabellón de quemadores), en un calentador entre otros usos (EC Sinter, 1995).

El material **enfriado** se envía a una serie de **tamices** para separar los "granos" que se alimentan **al alto horno** (4 a 10mm y 20 a 50mm de diámetro) de los que se reciclan al proceso de sinterizado (hasta 5mm como finos, 10 a 20mm como **capa de protección** de la rejilla).

Un balance de materia da una idea más clara de lo que se consume y genera en esta planta, mismo que se muestra en el recuadro siguiente. (Nota: Los recuadros 7.1, 7.2 y 7.3 corresponden a uno solo del original que se partió por su tamaño para colocarlo en el presente trabajo. La información corresponde a un estudio de 5 plantas de sinterizado ubicadas en estados miembros de la Unión Europea).

Recuadro 7.1. Intervalos de consumos de materias primas típicas de una planta de sinterizado (BREF, 2001a)

Materias primas	**Cantidad en kg/ton de sinterizado**
Mena de hierro	680 a 850(1)
Otros materiales ricos en hierro	37 a 125
Cal (CaO)	0.5 a 1.4
Piedra caliza	105 a 190
Aditivos	26 a 42
Polvo del gas de alto horno	11 a 27
Materiales reciclados de otros procesos	42 a 113
Materiales reciclados del sinterizado	230 a 375

Nota 1: Se consumen hasta 1,065kg/ton de sinterizado si se utiliza mena de bajo contenido de hierro.

El consumo de energía, aire y agua de estas plantas está en los siguientes intervalos.

Recuadro 7.2. Intervalos de consumos de energía, agua y aire comprimido en plantas de sinterizado (BREF, 2001a)

Concepto	Unidad	Valor
Gas de coque, gas de alto horno, gas natural	MJ/ton de sinterizado	57 a 200(2)
Coque	MJ/ton de sinterizado	1,260 a 1,380(3)
Energía eléctrica	MJ/ton de sinterizado	96 a 114
Agua	M^3/ton de sinterizado	0.01 a 0.35
Aire comprimido	Nm^3/ton de sinterizado	1.2 a 3

Nota 2: El consumo depende de la eficiencia de la ignición que se tenga en la instalación.
Nota 3: Con un poder calorífico de 28,650kJ/kg para el coque fino se tienen consumos de 44 a 48kg de coque fino.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA OPERACIÓN DE SINTERIZADO

El principal impacto ambiental del sinterizado son las emisiones de gases y de partículas, las cuales se pueden ver más fácilmente en el siguiente recuadro con intervalos de valores encontrados en estudios de este tipo de plantas ubicadas en miembros estados de la Unión Europea.

Recuadro 7.3. Intervalos de composición de emisiones de gases de plantas de sinterizado, tomado de (BREF, 2001a)

Salida	Unidad[4]	Valor
Polvos	g/ton acero líquido	170 a 280(5)
Cd	g/ton acero líquido	0.002 a 0.04(6)
Cr	g/ton acero líquido	0.005 a 0.05(6)
Cu	g/ton acero líquido	0.007 a 0.16(6)
Hg	mg/ton acero líquido	16 a 149(13)
Mn	g/ton acero líquido	0.02 a 0.4(6)
Ni	g/ton acero líquido	0.002 a 0.04(6)
Pb	g/ton acero líquido	0.04 a 7 (6)
Tl	g/ton acero líquido	0.005 a 0.03(6)
V	g/ton acero líquido	0.005 a 0.02
Zn	g/ton acero líquido	0.002 a 1.8(6)
HCl	g/ton acero líquido	17 a 65(6)
HF	g/ton acero líquido	1.4 a 3.5
NOx	g/ton acero líquido	440 a 710
SO2	g/ton acero líquido	800 a 1850
CO	kg/ton acero líquido	13 a 43
CO_2	kg/ton acero líquido	205 a 240(7)
Compuestos orgánicos volátiles	g/ton acero líquido	150(8)
Com. aromáticos poli cíclicos	g/ton acero líquido	115 a 915(9)
Bifenilos policlorados	g/ton acero líquido	1 a 13(10)
Dioxinas y furanos	µg I-TEQ/ton acero líquido	0.5 a 6.5

Nota 4: Los factores de conversión usados son: 1,160kg de sinterizado por tonelada de arrabio y 940kg de arrabio por tonelada de acero líquido.
Nota 5 Los valores corresponden a precipitadores electrostáticos, si se usan ciclones se tienen de 560 a 740g/ton AL, si se tienen precipitadores electrostáticos y filtros de bolsas 10 a 30g/ton AL, si se cuenta con un lavador (scrubber) <110g/ton AL.
Nota 6: El valor bajo corresponde a la aplicación de un sistema de enfriamiento (quench) y un lavador (scrubber) de finos después de un precipitador electrostático o un precipitador electrostático con un filtro de bolsas.
Nota 7: Los valores hasta de 425kg CO2/ton AL si se utiliza mena que contenga carbonato ferroso ($FeCO_3$).
Nota 8: El dato solo viene de una planta, los COVs fueron medidos de forma continua con un detector de ionización de flama en 11 ciclos de muestreo.
Nota 9: Suma de EPA 16, calculados según Bornef 6 con 2100Nm3/ton de sinterizado.

Nota 10: Suma de todos los BPC, calculados según el factor 5 del documento UN-ECE 1997 con 2,100m3 de gas de rechazo (offgas)/ ton de sinterizado.
Nota 11: Si parte del polvo es dispuesto en un vertedero (polvo del último campo de los precipitadores electrostáticos).
Nota 12: Si se utiliza un sistema de lavado fino.
Nota 13: Se toma el valor alto cuando se tienen menas con cantidades considerables de Hg.

Un estudio realizado por las Naciones Unidas sobre dioxinas y furanos menciona que la emisión de estos contaminantes a la atmósfera en plantas de sinterizado es de 0.3 µg I-TEQ/ton sinterizado producido para plantas con alta tecnología de control, 5 µg I-TEQ/ton sintetizado producido para plantas bien operadas y escasa utilización de desechos y hasta 20µg I-TEQ/ton sinterizado producido. El sinterizado producido también contiene dioxinas y furanos aunque como este se introduce al alto horno que opera a muy altas temperaturas, las dioxinas y furanos son destruidas por lo que no se considera un fuente de emisión. Los residuos sólidos, como los polvos recolectados contienen aproximadamente 0.003 µg I-TEQ/ton de sinterizado producido aunque puede variar (PNUMA, 2005).

Como residuos sólidos se generan entre 0.9 y 1.5kg de polvos colectados (nota 11 del recuadro anterior) disposición final) y aproximadamente 0.3kg de lodos (nota 12), el agua de desecho es de aproximadamente 0.06m^3 (nota 12 del recuadro anterior), En todo caso, por tonelada de acero líquido, igual que en el recuadro anterior.

El consumo de **agua de enfriamiento** es utilizada para mantener operando las cámaras de ignición, los ventiladores y en general a la maquinaria de sinterización, el consumo puede variar pero una instalación de 4Mt/año de productos de acero, el consumo de agua de enfriamiento en la planta de sinterizado es de aproximadamente 600m^3 por hora aunque esta agua es enfriada y reciclada por completo, solo reponiéndose las perdidas por evaporación que son mucho mayores en sistemas abiertos (torres de enfriamiento abiertas), esta agua se puede contaminar con los fluidos lubricantes y grasas de la maquinaria que enfría aunque esta contaminación es relativamente pequeña comparada con la encontrada en el agua de enfriamiento de otras industrias (como la petrolera) (BREF, 2001a).

El consumo de **agua para mitigar** o eliminar perdidas de material por acarreo del viento no se realiza en todas las operaciones y en la medida de lo posible debe evitarse para evitar escorrentías que, aunque disminuyen las emisiones de partículas, aumentas las que van en el ella, estas pueden incluir sólidos suspendidos con metales pesados, si se utilizan, deben de ser colectadas y tratadas adecuadamente antes de ser descargadas. El volumen consumido en plantas de sinterizado se ha reportado de aproximadamente 460m^3 por día en una planta de 11,000 toneladas de sinterizado por día (BREF, 2001a).

El agua de **desecho**, generada si se utiliza un sistema de lavado (ver nota 12), contiene sólidos suspendidos que incluyen metales pesados y otros elementos, compuestos organohalogenados como dioxinas y furanos, bifenilos policlorados, compuestos aromáticos policíclicos, compuestos de azufre, fluoruros, cloruros entre otros (BREF, 2001a). Respecto a las dioxinas y furanos no se tiene información suficiente al respecto, (al menos no para una descripción más detallada ni para

desarrollar una forma de estimación) (PNUMA, 2005).

PLANTA PELETIZADORA

Como ya se mencionó, la peletización, al igual que el sinterizado son plantas complementarias que preparan las materias primas para hacer acero y hierro de primera fundición, cada una con ventajas y desventajas particulares, las que son ampliamente influidas por las condiciones locales como la disponibilidad y tipo de materiales. Por varias razones, el sinterizado generalmente es producido en la siderúrgica ya que permite que muchos desechos sólidos del proceso sean reciclados, el sinterizado es proclive a degradarse durante el transporte y manejo (BREF, 2001a).

Los pellets son formados a partir de la materia prima, mena fina y aditivos de menos de 0.05mm conforman esferas de 9 a 16mm aplicando altas temperaturas. La planta por lo regular esta en las instalaciones mineras aunque la integración de procesos la ha llevado a la siderurgia (así como también a las operaciones de concentración e incluso las de extracción en algunos casos) (BREF, 2001a).

En términos generales, la planta realiza operaciones de molienda, desaguado y secado, aglomerado y maduración, seguidas del tamizado y manejo, las cuales se representan esquemáticamente en la siguiente figura (BREF, 2001a).

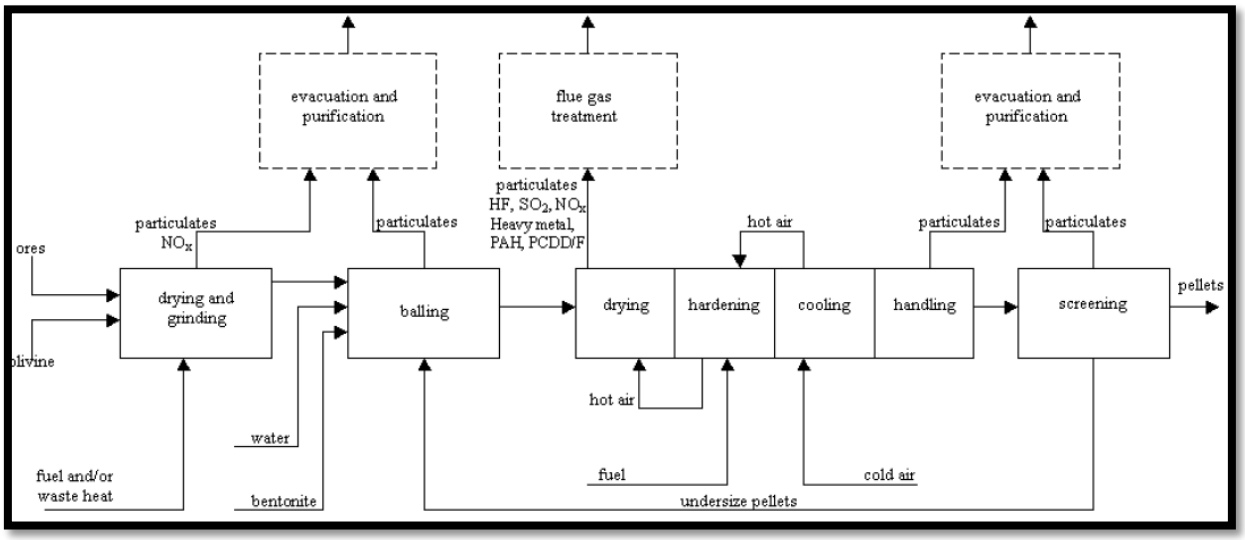


Figura 14. Esquema general del proceso llevado a cabo por las plantas de peletización, que también preparan la alimentación al alto horno

Molienda, secado y eliminación de agua

Antes de ser alimentado a la planta peletizadora la calidad de la mena es mejorada mediante varios procesos de separación, con trituración y molienda intermedia. Las propiedades de la mena hace posible utilizar medios magnéticos como los principales medios de concentración. En muchos casos, la molienda y la

concentración de mineral de hierro se hace con base húmeda, en algunos se lleva a cabo a altas temperaturas (100ºC aproximadamente), los aditivos del proceso húmedo (olivino, dolomita, piedra caliza etc.) se adicionan a la lecha de la mena en una proporción de 3 a 3.5% respecto a su masa, antes de eliminar el agua, en otros procesos, después de la molienda en caliente, el material es rehidratado en mezcladores tipo cuchara y luego mezclado con los aditivos, en ambos casos, la humedad se ajusta a valores del 8 al 9% (BREF, 2001a).

Preparación de la "bola verde"

El pellet sin exceso de agua o rehumedecido es mezclado con aditivos y luego procesado en la unidad de preparación (de pellet verde). Esta está equipada típicamente con 4 y hasta 6 circuitos que constan de un compartimiento de alimentación, un tambor de boleo, tamices de rollo y bandas transportadoras de material. El tambor de boleo está inclinado de 6 a 8 grados. Para obtener una bola (verde) bien definida, típicamente de 9 a 16mm de diámetro, las fracciones menores y mayores son separadas y recirculadas (BREF, 2001a).

Endurecimiento

Que se lleva a cabo mediante calor, consiste en secar, calentar y enfriar, puede ser llevado a cabo en dos sistemas diferentes que son: en rejilla recta (cadena continua) o en kiln de rejilla, durante el tratamiento térmico, la magnetita se oxida casi completamente a hematita, lo que contribuye a la gran demanda de energía del proceso (BREF, 2001a).

Tamizado y manejo posterior

Al final de la línea de endurecimiento, los pellets son colectados y tamizados, aquellos que son más finos y que se rompieron se reciclan, en esta etapa generalmente se produce mucho polvo.

En las plantas que no están integradas, los pellets duros se mantienen en compartimientos cerrados antes de ser cargados en vagones de ferrocarril (o algún otro medio), para las plantas integradas, los pellets pueden pasar a un almacén temporal y luego cargarse al alto horno, antes de entrar a éste pueden o no ser tamizados de nuevo. La descripción anterior es general y aplica tanto para plantas con el sistema de rejilla en línea recta o kiln con rejilla (BREF, 2001a).

Un balance de materia da una idea más clara de lo que se consume y genera en esta planta, mismo que se muestra en el recuadro siguiente. (Nota: Los recuadros 8.1, 8.2 y 8.3 corresponden a uno solo del original que se partió por su tamaño para colocarlo en el presente trabajo. La información corresponde a un estudio de 5 plantas de sinterizado ubicadas en estados miembros de la Unión Europea).

Recuadro 8.1. Intervalos de consumos de materias primas típicas de una planta de peletización (BREF, 2001a)

Materias primas	Cantidad en kg/ton de pellets
Mena de hierro	935 a 1120
Bentonita	5.1 a 7.2
Olivino	31 a 35.8
Piedra caliza[1]	0 a 3
Dolomita[2]	31

Nota 1. En el caso de la producción de pellets para reducción directa.
Nota 2. En el caso de la producción de pellets para altos hornos.

El consumo de energía, aire y agua de estas plantas esta en los siguientes intervalos.

Recuadro 8.2. Intervalos de consumos de energía, agua y aire comprimido en plantas de sinterizado (BREF, 2001a)

Concepto	Unidad	Valor
Gas de coque[3]	MJ/ton de pellets	398.7
Gas natural[3]	MJ/ton de pellets	209
Coque[4]	MJ/ton de pellets	283
Carbón[4]	MJ/ton de pellets	213 a 269
Petróleo	MJ/ton de pellets	38 a 171
Electricidad	MJ/ton de pellets	51 a 128
Agua	M^3/ton de pellets	0.11 a 1.5
Aire comprimido	Nm^3/ton de pellets	6.2 a 15.2

Nota 3. En el caso de que la integración de la planta a la siderúrgica.
Nota 4. En el caso de que la planta peletizadora sea independiente de la siderúrgica.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA OPERACIÓN DE PELETIZACIÓN

El principal impacto ambiental del peletizado son las emisiones de gases y de partículas, las cuales se pueden ver más fácilmente en el siguiente recuadro con intervalos de valores encontrados en estudios de este tipo de plantas ubicadas en miembros estados de la Unión Europea.

Recuadro 8.3. Intervalos de composición de emisiones de gases de plantas de peletizado (BREF, 2001a)

Salida	Unidad[4]	Valor
Polvos	g/ton de pellets	20 a 130
Cd	mg/ton de pellets	0.02 a 0.4
Cr	mg/ton de pellets	1 a 4.4
Cu	mg/ton de pellets	1.7 a 7.5
Hg	mg/ton de pellets	<0.1 a 0.4
Mn	mg/ton de pellets	8 a 38
Ni	mg/ton de pellets	5 a 25
Pb	mg/ton de pellets	3 a 130
Tl	mg/ton de pellets	n/d
V	mg/ton de pellets	21 a 150

Salida	Unidad[4]	Valor
Zn	mg/ton de pellets	2.4 a 110
HF	g/ton de pellets	0.8 a 39
HCl[5]	g/ton de pellets	2 a 48
NOx[5]	g/ton de pellets	18 a 250
SO_x[6]	g/ton de pellets	120 a 510
CO	g/ton de pellets	$<10^4$ a 410
CO_2	kg/ton de pellets	15.6 a 31.8
Compuestos orgánicos volátiles[7]	g/ton de pellets	$<5^4$ a 40^3
Com. aromáticos poli cíclicos[8]	g/ton de pellets	0.19
Dioxinas y furanos[4]	µg I-TEQ/ton de pellets	0.0057

Nota 5. Valor bajo si se aplican técnicas de remoción de ácidos del gas.
Nota 6. Valor bajo si se aplican técnicas de desulfuración del gas.
Nota 7. No se tienen el detalle de la técnica utilizada para hacer las mediciones.
Nota 8. El detalle si se utilizó/aplicó Borneff 6, EPA 16 o venzo pireno no se conoce.
Nota 9. Suma de EPA 16, calculada por Borneff 6.

Las emisiones de agua de desecho son por lo general del sistema de control de emisiones, los residuos sólidos son polvos recolectados de sistemas de control. No se tiene más información sobre los residuos sólidos generados ni de los detalles de descargas de agua aunque se sabe que son escasos o nulos (BREF, 2001a).

PLANTA DE COQUIZACIÓN

La pirólisis del carbón significa calentarlo en una atmósfera no oxidante para producir gases, líquidos y residuos sólidos (coque o char). La pirólisis del coque a altas temperaturas se le conoce como “carbonización”. En este proceso, la temperatura de los gases de salida llega normalmente entre 1,1150 a 1,350ºC, calentando indirectamente el carbón hasta 1,000 a 1,100ºC por 14 a 24 horas. Esto produce el coque para siderúrgicas (altos hornos) y fundiciones. El coque sirve para generar el agente reductor principal y no puede ser reemplazado totalmente por otros combustibles como el carbón. Las funciones del coque, tanto como material de soporte y como matriz a través de la cual el gas circula en la columna (BREF, 2001a).

Para los años 1940, ya existía el diseño actual y moderno de las plantas de coque, los hornos eran de unos 12m de largo, 4 de alto y 0.5 de ancho, equipados con puertas en ambos lados, el suministro de aire se precalentaba con el gas caliente de salida, la recuperación de energía permitía mayores temperaturas y una tasa mayor de producción. Desde aquellos años, la operación se ha ido mecanizando y los materiales de construcción han mejorado sin alterar el diseño básico. Las plantas actuales tienen hasta 60 hornos de 14m de largo por 6 de alto, por consideraciones de transferencia de energía, los anchos se han mantenido entre 0.3 y 0.6m, cada batería puede albergar hasta 30 toneladas de carbón. Algunas plantas tienen diseños un poco mayores, gracias a desarrollos tecnológicos recientes (BREF, 2001a).

Estos desarrollos también se han enfocado en la reducción de emisiones y en mejorar las condiciones de trabajo, el proceso de elaboración de coque se puede subdividir en:

1. Manejo del carbón,

2. Operación de las baterías de hornos,
3. Manejo y preparación del coque,
4. Captura y tratamiento del gas de coque (“coke hoven gas” o COG),
5. Recuperación de subproductos útiles,
6. Tratamiento de agua, (es frecuente tener plantas especializadas para efluentes de coquizadoras).

La figura siguiente muestra la operación típica de las plantas de coquización que hacen coque siderúrgico.

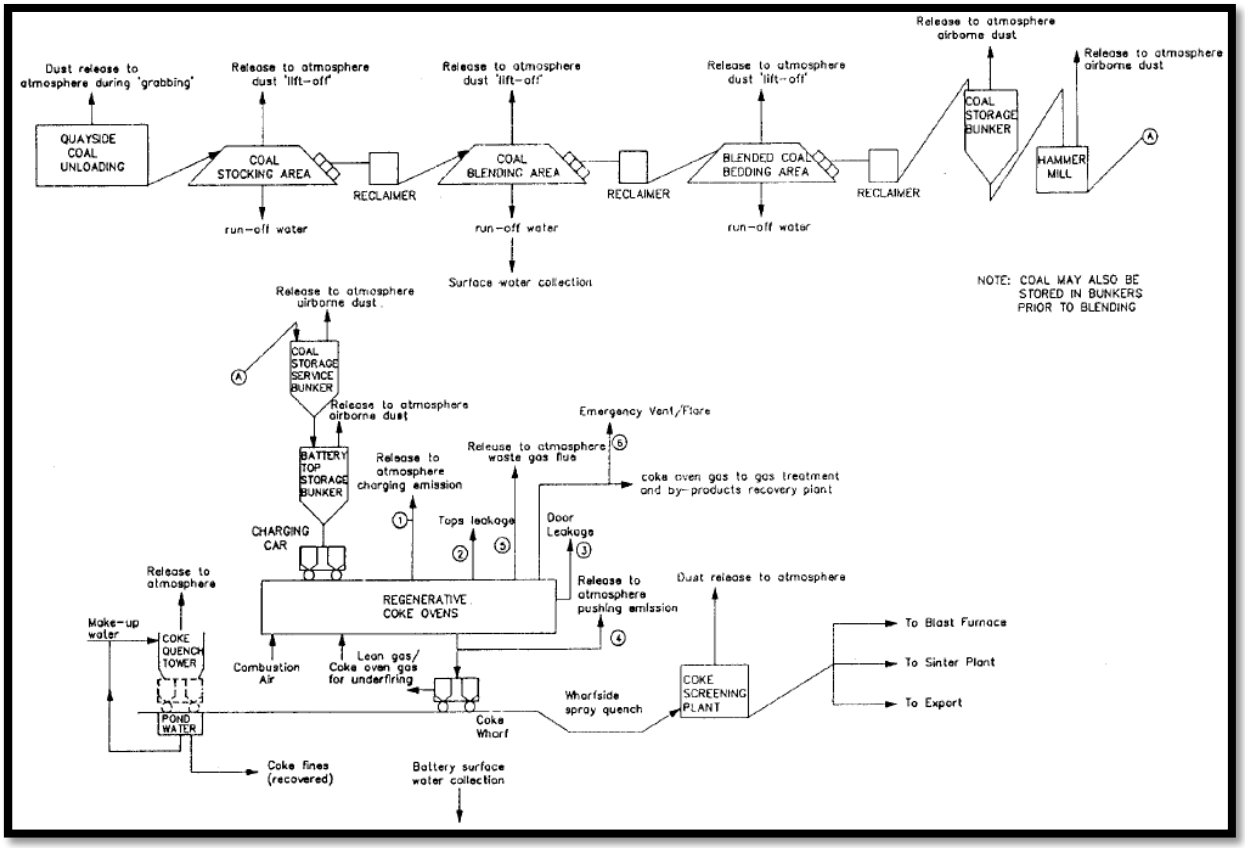


Figura 15. Proceso y operación de una planta coquizadora que produce coque siderúrgico, con la indicación de fuentes de emisión (BREF, 2001a)

Manejo del carbón. Incluye las siguientes operaciones (BREF, 2001a):

1. Descarga del carbón: incluye la descarga desde barcos, vagones, carros de carga o algún otro sistema, usualmente se utilizan grúas grandes con tenazas, el viento puede causar emisiones de polvos.

2. Almacenamiento: las coquizadoras normalmente tienen asociado un área grande para tal fin, el viento puede causar emisiones de polvos y es necesario cuidar la adecuada sedimentación del material y la generación de escorrentías de agua.

3. Transporte: para llevarlo e introducirlo al proceso por diferentes medios.

4. Preparación: que incluye el mezclado de la cama de material, en las tolvas, la trituración que generan emisiones de polvos. Durante el mezclado, materiales reciclados (como el alquitrán) se pueden agregar, lo que genera emisiones de compuestos volátiles.

5. Carga de la torre de carbón (más emisiones de polvos).

6. Carga del carro de carga (más emisiones de polvos).

Operaciones de la batería de hornos. Éstas incluyen las siguientes (BREF, 2001a):

1. Carga del carbón. Involucra una serie de técnicas para manejar carbón pulverizado (70 a 85% <3mm) a través de agujeros de carga, la más utilizada es la carga por gravedad utilizando carros de carga, de forma simultánea, secuencia o en etapas por alimentadores horizontales de tornillo (**screw**) o de mesa. (**turntables**), se toman medidas en estos sistemas para hacer la carga con la menor cantidad de emisiones posible. La carga por tubería o "masiva" (**stamp**) practicante no se utiliza. Las emisiones de polvos son generadas durante la carga misma, la evacuación de gases, durante el nivelado del carbón y emisiones fugitivas por el material residual (salpicado) en la cubierta del horno.

2. Encendido y calentamiento de las cámaras. Cada cámara está separada por paredes de calentamiento, que consisten en toberas para alimentar combustible, canales para flujo de calor y cajas de entrada de aire, según el diseño. La temperatura promedio, a boca de tobera, en ladrillo se fija entre 1,1150 a 1,350ºC, quemado gas de coque limpio, gas de alto horno enriquecido.

   Para mejorar la eficiencia energética, se instalan regeneradores bajo los hornos, que aprovechan el calor de los gases de salida para precalentar el aire de combustión o los combustibles a usar. Cuando las paredes presentan grietas (que es frecuente), parte del gas combustible (gas de coque por ejemplo) puede salir con los gases de combustión a la atmosfera.

3. Coquizado. El proceso de carbonización empieza inmediatamente después de la carga, el gas y la humedad eliminados constituyen entre el 8 al 11% de la masa de la carga. El gas crudo de coque es sacado por tuberías ascendentes hacia el colector principal. La capacidad calorífica de éste, es suficiente para utilizarlo como combustible para la misma operación (una vez purificado). El carbón permanece en el sistema hasta que el "centro" de la carga alcanza una temperatura de entre 1,000 a 1,100ºC. lo que tarda entre 14 a 24h según el diseño y condiciones particulares de operación. De 1,000kg de coque alimentado, se obtienen entre 750 a 800kg de coque y aproximadamente 187kg de gas de coque aunque estos rendimientos varían según el tipo de carbón utilizado y el grado de coquización deseado.

4. Evacuación y enfriamiento del coque. El coque, totalmente carbonizado es empujado hacia afuera del horno hacia un contenedor utilizando un brazo mecánico (arm pusher), el contacto con el oxigeno atmosférico causa que el coque empiece a quemarse instantáneamente. El contenedor utilizado esta adaptado para enfriar el contenido mientras lo transporta a una torre de apagado (quenching). Ahí, el coque es apagado directamente con grandes volúmenes de agua. La fracción de agua que no se evapora se colecta y se reutiliza en el siguiente lote, evitando así las emisiones (BREF, 2001a).

   En el secado en seco, el coque caliente se lleva a una cámara de apagado vertical en donde se hace circular gas inerte alrededor de la cámara que está aislada de la atmósfera, evitando la combustión mientras se lleva a cabo el enfriamiento, el gas caliente se lleva a un intercambiador de calor para enfriarlo y recuperar algo de la energía (BREF, 2001a).

5. Tamizado y manejo del coque. Después de que ha sido enfriado el coque, se lleva a un almacén en donde se deposita formando pilas, de ahí, se transporta hacia una trituradora (o hacia barcos, ferrocarriles etc. si no está integrada la coquizadora), los finos (<20mm) se envían al sinterizado y la fracción gruesa (20 a 70mm) hacia el alto horno (BREF, 2001a).

6. Captura y tratamiento del gas de coque con recuperación de subproductos. El gas de coque crudo tiene un poder calorífico relativamente alto ya que contiene hidrógeno, metano, monóxido d carbono y otros hidrocarburos, además de otros productos útiles como alquitrán (de coque), aceites ligeros (que son ricos en aromáticos BTX (benceno, tolueno y xilenos)), sulfuros, sulfato de amonio y amoniaco. Por estas razones, es necesario tratarlo, recuperar estos subproductos y procesarlos (BREF, 2001a).

   El flujo de gas de coque generalmente está entre 12 a 25m^3/h/ton de carbón procesado, con una densidad entre 0.53 a 0.62kg/Nm^3 y puede incluir (en % en volumen) de un 39 a 65 de H_2, 32 a 42 de CH_4, 3 a 8.5 de C_xH_y, 4 a 6.5 de CO, 3 a 4 de H_2S, 23 a 30 de BTX, 6 a 8 de NH3, 2 a 3 de CO_2 más una pequeña fracción de compuestos aromáticos policíclicos (BREF, 2001a).

   El tratamiento del gas de coque (y aguas de desecho) para eliminar de éste los contaminantes presentes y aprovechar los componentes útiles hace necesario la instalación de plantas especializadas anexas a las de coque, algunos diseños incluyen estos procesos de tratamiento y recuperación de subproductos dentro del diseño de la planta de coque como unidades adicionales, estas pueden incluir: pre enfriamiento, condensación del agua del gas, enfriamiento, recuperadores de naftaleno, H_2S, NH_3, benzol, absorbedores de sulfato de amonio (proceso Otto) o cristalizadores (proceso Wilputte), columnas de neutralización (de ácidos), secadores de gas, flotación (BREF, 2001a).

   Además se puede tener plantas adicionales para aprovechar los subproductos,

como una de ácido sulfúrico para procesar el azufre recuperado y otra de refinación de benzol, que contiene aromáticos valiosos en petroquímica secundaria. (Comúnmente estas plantas no están integradas a las siderúrgicas, por lo que los subproductos se venden a otras compañías, como las petroleras o petroquímicas, que si pueden darle valor agregado a estos subproductos) (BREF, 2001a).

Un balance de materia da una idea más clara de lo que se consume y genera en esta planta, mismo que se muestra en el recuadro siguiente. (Nota: Los recuadros 9.1, 9.2 y 9.3 corresponden a uno solo del original que se partió por su tamaño para colocarlo en el presente trabajo. La información corresponde a un estudio de 11 plantas de sinterizado de estados miembros de la Unión Europea).

Recuadro 9.1. Intervalos de consumos de materias primas típicas de una planta de coque (BREF, 2001a)

Materias primas	**Cantidad en kg/ton de coque**
Carbón	1250 a 1350

Nota 1. En el caso de la producción de pellets para reducción directa.
Nota 2. En el caso de la producción de pellets para altos hornos.

Además de la producción de coque, se genera gas de coque en el orden de 2,500 a 3,200 MJ/ton acero líquido (acero crudo) y de 3 a 90 MJ/ton de acero liquido crudo de vapor aunque hay plantas de diseño y construcción reciente que llegan a recuperar hasta 500MJ/ton de acero liquido. El consumo de energía, aire y agua de estas plantas esta en los siguientes intervalos.

Recuadro 9.2. Intervalos de consumos de energía, vapor, agua de enfriamiento y aire comprimido en plantas de coquizado (BREF, 2001a)

Concepto	**Unidad**	**Valor**
Gas de alto horno y de coque	MJ/ton de coque	3,200 a 3,900
Electricidad	MJ/ton de coque	20 a 170[1]
Vapor	MJ/ton de coque	60 a 300[2]
Agua de enfriamiento	M^3/ton de coque	0.8 a 10
Aire comprimido	Nm^3/ton de coque	7 a 15

Nota 1: Se toma el valor alto para plantas de más de 20 años
Nota 2: Plantas de 20 años o más pueden tener consumos de 1,200MJ/ton de coque

IMPACTO AMBIENTAL DE LA COQUIZACIÓN

El principal impacto ambiental de la producción de coque son las emisiones de gases y de partículas a la atmosfera, las cuales se pueden ver más fácilmente en el siguiente recuadro con intervalos de valores encontrados en estudios de este tipo de plantas en estados miembros de la Unión Europea).

Recuadro 9.3. Intervalos de composición de emisiones de gases de plantas de coque (BREF, 2001a)

Salida	Unidad[3]	Valor
Polvos	g/ton de acero líquido	17 a 75[1]
SOx	g/ton de acero líquido	27 a 950[5]
NOx	g/ton de acero líquido	230 a 600[1]
NH_3	g/ton de acero líquido	0.8 a 3.4
H_2SO_4	g/ton de acero líquido	0.7[6]
HCN	g/ton de acero líquido	0.02 a 0.4
H_2S	g/ton de acero líquido	4 a 20[1]
CO	g/ton de acero líquido	130 a 1,500[1]
CO_2	kg/ton de acero líquido	175 a 200
CH_4	g/ton de acero líquido	27[7]
Compuestos orgánicos volátiles	g/ton de acero líquido	4 a 8[8]
Benceno	g/ton de acero líquido	0.3 a 15[9]
Compuestos aromáticos poli cíclicos	mg/ton de acero líquido	170 a 500[11 y 12]

Nota 1: En el caso de la producción de pellets para reducción directa.
Nota 3: Los factores de conversión utilizados (promedios ponderados para plantas en toda Europa), 358kg de coque por tonelada de arrabio, 940kg de arrabio por tonelada de acero crudo. (el acero líquido es el acero crudo).
Nota 5: Valor alto en el caso de gas de coque sin desulfurizar, para el gas de coque desulfurizado los valores son 27 a 300g/ton de acero líquido, el valor alto es para desulfuración insuficiente.
Nota 6: En el caso de la absorción de SO_2 generando H2SO4 como subproducto.
Nota 7: Solo se obtuvo información de una sola planta.
Nota 8: No incluyen el metano.
Nota 9: Valor bajo para plantas menores a 5 años.
Nota 10: Según EPA 16.
Nota 11: Solo se obtuvo información de dos plantas.
Nota 12: En el caso de la absorción de SO_2 con licor de amonio.
Nota 13: En el caso de absorción de SO_2 y recuperación de azufre elemental.

Puede haber liberaciones de dioxinas y furanos al aire durante la carga/descarga del carbón/coque y durante el calentamiento, como no hay gases conducidos (a través de chimeneas) durante el proceso, es difícil hacer mediciones y se tiene poca información al respecto, como primera aproximación se tiene una generación de 3µg/ton de coque producido si la instalación no cuenta con sistema de control de emisiones y de 0.33µg I-TEQ/ton de coque producido para aquellas con sistemas de poscombustión y retención de polvo (PNUMA, 2005).

Los **residuos sólidos** (o subproductos aprovechables, según como se vea) por tonelada de acero líquido corresponden a 8 a 15kg de benceno, 4 a 9kg de H_2SO_4 (nota 6 del recuadro anterior), 25 a 46kg de alquitrán (de coque), 1.5 a 2.3kg de azufre elemental (nota 13 del recuadro anterior) y 0.3 a 0.4m^3 de agua de desecho (BREF, 2001a).

Las **emisiones continuas de agua** provienen de varias fuentes, las que es necesario especificar para tener la dimisión de su impacto al medio ambiente y son las siguientes:

La **Humedad del carbón** consiste en una masa de entre el 8 a l 11% de éste, por lo que se tiene de 0.08 a 0.11m3 de agua, si se producen alrededor de 780kg de coque por tonelada de carbón procesado, se tendrá un flujo de vapor de agua de 0.1 a 0.13m^3/ton de coque (BREF, 2001a).

La descomposición térmica del carbón genera agua adicional, según el tipo de carbón, se pueden obtener de 3 a 5% en peso de **agua** conocida como "**química**", que corresponde a 0.04 a 0.06m^3/ton de coque. Si se utiliza inyección de vapor para aspiración y succión de gases de carga, la condensación de éste resultara en agua adicional condensada en los enfriadores, ésta se considera parte del agua de coque (BREF, 2001a).

El **agua** abandona el **horno de coque** por medio de tuberías ascendentes para luego ser condensada junto con el alquitrán (de coque) del gas de coque crudo. La mezcla de alquitrán y agua se lleva a un separador que elimina esta agua llamada "de coque", que se envía una columna de destilación para eliminar el NH_3 (BREF, 2001a).

Después de eliminar el NH_3, el efluente todavía contiene compuestos orgánicos (como el fenol) y otros inorgánicos (como cianuros y amonio residual) por lo que se tiene que tratar todavía en una planta de tratamiento posterior antes de descargarse o de reusarse (según el grado del tratamiento) (BREF, 2001a).

El agua generada por procesos de desulfuración por oxidación húmeda es tratada por separado, ya que es más fácil hacerlo así ya que contiene compuestos de arsénico (proceso Thylox), ácido 1,4 naftoquinona-2-sulfonico) (Takahax), ácido pícrico y tiocianuros (proceso Fumacks/Rhodacs), amoniaco libre y el fijo, SO_4, S_2O_3 entre otros (BREF, 2001a).

En el agua proveniente de lavadores húmedos puede contener partículas arrastradas y otros contaminantes como dioxinas y furanos, como primera aproximación se estima que puede haber 0.06µgEQT/ton de coque producido antes del tratamiento y 0.006 µgEQT/ton de coque producido para el agua después del tratamiento (se supone una eficiencia de un 90%) (PNUMA, 2005).

La mayor parte del **agua de enfriamiento** es utilizada indirectamente para enfriar el gas de coque cuando es tratado, esta agua usualmente se recircula en un circuito, el consumo de agua fresca para reponer las pérdidas por drenaje y evaporación es de 6 a 10m^3/h que corresponde aproximadamente a 0.06m^3/ton de coque. El enfriamiento directo del gas de coque normalmente utiliza licor (solución) de amonio en un circuito cerrado cuyo flujo es de 6m^3/ton de coque (BREF, 2001a).

El **apagado de coque** genera **emisiones discontinuas** de agua, sin embargo, estas se pueden evitar al hacer la operación adecuadamente, el exceso de agua se colecta y se almacena para el siguiente lote, el exceso de agua se puede utilizar en otras plantas también, eliminando las emisiones de agua (BREF, 2001a).

Durante el tratamiento del gas de coque, el alquitrán y otros compuestos orgánicos (aromáticos, BTX por ejemplo) son recuperados, las fugas o derrames de éstos constituyen la principal fuente de contaminación **del suelo** y además, las de agua de carbón también pueden contener estos compuestos y representar este riesgo, según sus características. Las emisiones fugitivas de los compuestos orgánicos

recuperados del gas de coque son en cantidades relativamente pequeñas, sobre todo comparadas con aquellas encontradas en instalaciones petroquímicas y de refinación (BREF, 2001a).

Para evitar fugas, derrames y emisiones fugitivas de hidrocarburos, existen documentos especializados, sobre todo para la industria del petróleo, por ser este aspecto, mucho más importante. En general se puede considerar una serie de medidas para evitarlos y reducirlos lo más posibles (BREF, 2001a).

1. Reducir el número de bridas y otras uniones,
2. Inspeccionar tuberías y bridas adecuadamente (de ser posible, ubicarlas en lugares de fácil acceso),
3. Seguir protocolos adecuados de transporte y manejo de sustancias que representen riesgo laboral y/o ambiental.

ALTO HORNO

Los primeros altos hornos, que utilizaron coque, fueron introducidos en la industria siderúrgica en 1735 (Ullmann, 1994), no tardó mucho tiempo para convertirse en el sistema principal (por mucho) y más importante para la producción de arrabio y por lo tanto de acero, se estima que por lo menos en los siguientes 20 años lo seguirá siendo. En la siguiente figura se muestra un esquema simplificado de un alto horno (BREF, 2001a).

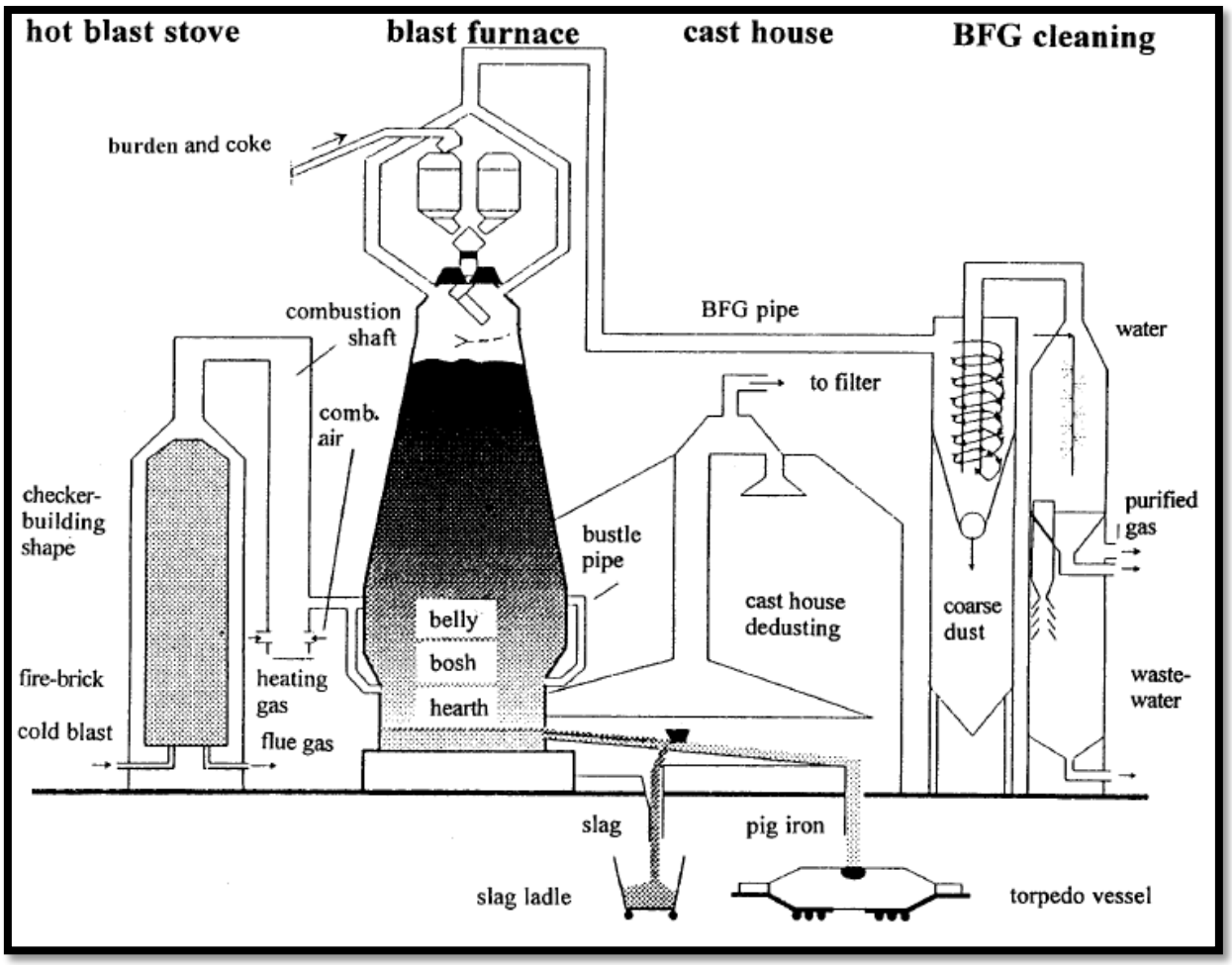


Figura 16. Esquema simplificado de un alto horno usado en siderúrgicas de todo el mundo desde hace casi 3 siglos (BREF, 2001a).

Las operaciones principales llevadas a cabo en o relativas a un alto horno son las siguientes (BREF, 2001a):

1. Carga de materiales,
2. Generación de la ráfaga caliente,
3. Proceso interno del alto horno,
4. Inyección directa de agentes reductores,
5. Salida del arrabio y escoria,
6. Procesamiento de la escoria.

Carga de materiales

La mezcla de materiales de hierro (mena, sinterizado y pellets), aditivos (fluidificantes) es denominado colectivamente como “carga”, ésta y el coque son introducidos por la parte superior del alto horno por medio de bandas transportadoras, visibles desde fuera por su tamaño. Entran por medio de un sistema de carga cerrado (tragante) que evita que los gases del horno salgan a la atmósfera,

esto es necesario, ya que la presión en la boca del alto horno es mayor a la atmosférica, usualmente se encuentra en un intervalo de 0.25 a 2.5bar manométrico, según el diseño, tiempo de operación, la presión disponible para la ráfaga y las limitaciones asociadas a la planta de tratamiento de gases. Al momento de la carga se pueden producir emisiones de partículas suspendidas aunque el diseño del sistema de captura debe de evitar la salida del gas de alto horno y de éstas lo más posible (BREF, 2001a).

Generación de la ráfaga caliente de aire

La ráfaga caliente del alto horno es generada por “estufas calientes” (“hot stoves”, también conocidas como “Cowpers del alto horno” por analogía con las glándulas de cowper o bulboretrales del hombre), estos equipos son auxiliares del alto horno usados para precalentar el aire. Esto favorece la adecuada operación del horno y disminuye el consumo de carbono. La ráfaga caliente (hot blast) se necesita para transmitir calor a la carga sólida para alcanzar la temperatura de reacción. La ráfaga también proporciona el oxígeno para la gasificación del coque y la energía cinética para que estos gases lleguen a los óxidos de hierro y los reduzcan (BREF, 2001a).

Las estufas calientes operan en ciclos. Son calentadas al quemar algún combustible (usualmente el gas enriquecido de alto horno). Cuando el domo alcanza la temperatura adecuada (1,100 a 1,500ºC), se corta el suministro de gas y aire atmosférico frio es impulsado dentro de las estufas en sentido inverso. El aire caliente se calienta al ponerse en contacto con los ladrillos calientes, constituyendo el cuerpo de la ráfaga caliente, (900 a 1,350ºC), la que se alimenta al alto horno. El proceso continua hasta que la estufa no puede generar la temperatura adecuada, momento en el cual, se inicia la regeneración y otra empieza a operar. La duración de cada ciclo depende de las condiciones particulares de operación (como la fuente de energía usada, diseño etc.) y medidas de conservación, recuperación y aprovechamiento de energía. Las estufas pueden ser de combustión interna o externa, esta característica es importante respecto a la generación de emisiones de monóxido de carbono (CO) (BREF, 2001a).

Por lo general, un alto horno necesita 3 o cuatro estufas para operar, las emisiones de gases de combustión se generan durante la fase de calentamiento (regeneración) de la estufa (Ashby, y otros, 1992).

Proceso interno del alto horno

En el alto horno, las materias primas entran por arriba y los productos (arrabio y escoria) son empujados hacia afuera por la parte inferior del hogar (hearth) del alto horno, la carga se mueve hacia abajo a contracorriente con los gases reductores calientes. El gas de alto horno con valor como energético, se colecta en la parte superior (BREF, 2001a), (Avener, 1989).

El alto horno se puede dividir en 6 zonas según la temperatura.

1. La parte superior: es la más fría, por donde ingresa la carga y se colecta el gas de alto horno.

2. Cuerpo o columna: en esta parte, los gases proporcionan la energía a la carga sólida, la temperatura de éstos se incrementa desde la ambiental hasta unos 950ºC, los óxidos de hierro se reducen parcialmente.

3. El vientre: es la parte que une el cuerpo con la zona de “bosh”, en esta, la temperatura se incrementa de 950ºC a 1,250ºC, la reducción del hierro continua y las reacciones del coque comienzan.

4. Bosh: es la parte de ahusamiento del horno más baja, situada inmediatamente arriba de las tuyères (dispositivo inyector de la ráfaga caliente), en esta parte se forma la escoria y la carga sólida se funde, las reacciones del coque ocurren simultáneamente.

5. Las Tuyères: en esta zona, se introduce la ráfaga caliente a través de una serie de tuyères (hasta 42), estos dispositivos se localizan alrededor del perímetro superior del hogar y son alimentadas por una tubería larga que circula el horno a la altura del bosh. Las temperaturas pueden exceder los 2,000ºC y los óxidos de hierro son completamente reducidos a hierro metálico.

6. Hogar (hearth): es el lugar en donde se colecta el arrabio y la escoria, las paredes de esta sección son refractarias para guardar el calor y proteger la estructura de base. Por lo general se tienen de dos a cuatro piqueras o canales de vaciado, operando 1 o 2 a un tiempo para vaciar los productos a los carros transportadores (por su forma, en algunos lugares les llaman “torpedos”).

El cuerpo, vientre, bosh y tuyère son típicamente enfriados con agua, aceite o aire, el horno está recubierto y protegido con material refractario, siendo mayor el espesor en la parte inferior, algunos diseños incluyen espesores de 1.5m de ancho y materiales como el grafito se incluyen en diseños actuales. La producción de arrabio varia de 0.5Mt/año a 4Mt/año (megatoneladas por año = 10^6ton/año) (BREF, 2001a).

El gas de alto horno contiene de 20 a 28% de CO, 1 a 5% de H_2, componentes inertes como el N_2 de 50 a 55%, 17 a 25% de CO_2, pequeñas cantidades de sulfuros y cianuros y grandes cantidades de polvos de la carga. La cantidad de cianuros puede llegar a ser particularmente alta durante las operaciones de soplado del horno, para lo que se toman precauciones para minimizar la generación de éstos. El poder calorífico del gas de alto horno varia de 2.7 a 4MJ/Nm^3, el volumen producido varía entre 1,200 a 2,000Nm^3/ton de arrabio (BREF, 2001a).

Después de limpiarlo, el gas de alto horno se utiliza como combustible, en ocasiones mezclado (enriquecido) con gas de coque o gas natural, para darle un poder calorífico mayor, en las estufas calientes muchas veces se utiliza sin enriquecer (UBA, 1997).

El **zinc (Zn) y plomo (Pb)** presentes en la carga, así como muchos otros en cantidades menores, se distribuyen entre la fase liquida metálica y la escoria. En el metal generalmente se encuentran pequeñas cantidades de P, S, Mn, Si, Ti, Al, Ca, Mg mientras que la mayor cantidad de Si y S se quedan en la escoria como óxidos y con otros metaloides (semiconductores como el B, Po, Te, Sb, As, Ge y B, además del Si) (BREF, 2001a).

La totalidad del Zn en la carga varía entre 100 a 200g/ton de arrabio, como regla de dedo, la mayoría de las plantas modernas restringen la cantidad de Zn a 100 a 150g/ton de arrabio. Los materiales reciclados con contenido alto de Zn y Pb normalmente no son aceptados, o usados en cantidades limitadas, (BREF, 2001a).

La remoción de Zn y Pb del horno se hace operándolo de tal manera que la temperatura en el centro del horno se mantenga arriba de 400ºC, así, el Zn se oxida y el ZnO es arrastrado con el gas y eliminado, recuperándolo posteriormente al tratar el gas de alto horno (Pazdej, 1995).

Inyección directa de agentes reductores

Se realiza a nivel de la tuyère, permite reducir adición de coque por la parte superior. Esta práctica permite al operador optimizar el desempeño del alto horno, consumir menos energía y por ende, reducir las emisiones derivadas del consumo de coque por tonelada de acero producido. Muchas plantas inyectan carbón en polvo, coque en polvo, petróleo (o algún combustóleo pesado) o gas natural. Desde finales de los años 1990 se han empezado a utilizar plástico de desecho reciclado por su bajo costo y su alto contenido de carbono (UBA, 1997).

Salida de arrabio y escoria

El alto horno es periódicamente “abierto”, para ello, una de las piqueras se abre mediante perforación o usando una barra, en algunos casos, se utiliza una lanza de oxígeno para abrirla, usualmente se tienen de 2 a 4 según la capacidad y se opera a un tiempo, la mitad (BREF, 2001a).

En altos hornos modernos, el arrabio y la escoria se reciben en el mismo recipiente, siendo la escoria la que sale al final, un crisol (en la zona de vertido o “cast house” debajo del alto horno) los recibe y ahí se separan, el arrabio se envía a los carros transportadores (carros torpedo) fluyendo a través de canales protegidos (o hechos) con material refractario, mientras que la escoria se envía por otros canales (igualmente resistentes al calor) a plantas de granulación, a cucharones de transporte de escoria o a un hoyo de contención abierto, toda la estructura está apoyada en ladrillo refractario ya que el material sale del alto horno a una temperatura de 1,440 hasta 1,650ºC (AHMSA, 2012).

El ciclo se cierra al tapar la piquera mecánicamente al inyectar un material refractario y resistente mecánicamente, éste por lo regular es una mezcla de arcillas y se le conoce como “mudgun”.

Procesamiento de la escoria

La cantidad y tipo de proceso de la escoria se determina por el tipo de mena de hierro, los fluidificantes y otros aditivos usados para producir el arrabio con la calidad necesaria. La escoria se puede utilizar como subproducto en varias aplicaciones, como insumo en la elaboración de cemento, construcción de caminos, como agregado de en el concreto y en la construcción, como material aislante (lana mineral) e incluso como sustituto del cemento, actualmente hay empresas siderúrgicas que han logrado la utilización total de la escoria, vendiéndola a empresas como las citadas anteriormente (BREF, 2001a).

Actualmente, existen 3 procesos de tratamiento de escorias de alto horno, los cuales son, (BREF, 2001a):

1. Proceso de granulación,
2. Proceso de hoyo de escoria,
3. Proceso de peletización de escoria.

Todos ellos, al enfriar la escoria pueden generar sulfuro de hidrógeno, que de menos se manifiesta con un olor característico.

La **granulación** es proceso el más común en la Unión Europea para procesar escoria de alto horno, básicamente consta de verter la escoria en una cabeza de granulación mediante un distribuidor de agua de alta presión. Posteriormente, la lechada se lleva a través de un sistema de drenado, se filtra, se le elimina la mayor parte del agua contenida, formando un sedimento sólido granulado (BREF, 2001a).

En el proceso **de hoyo** (slag pit), la escoria se distribuye en capas en una zona adyacente al horno, donde se enfrían y cristalizan lentamente al aire libre. Los hoyos son llenados y excavados de manera alternada, la escoria endurecida es triturada para usarse como agregado grueso. En la práctica, el tiempo de enfriamiento puede reducirse al rociar la escoria caliente con una cantidad controlada de agua aunque esto puede aumentar los olores desagradables en la zona. Si se hace adecuadamente, el total del agua de enfriamiento es evaporada en el proceso (BREF, 2001a).

Esta forma de manejar la escoria produce un agregado que sirve de materia prima para la construcción de caminos, el tiempo de enfriamiento tiene una influencia importante en la calidad. El agua de enfriamiento también mejora la micro estructura, logrando mejores propiedades mecánicas (BREF, 2001a).

El **proceso de peletización** es poco utilizado, la escoria fundida se distribuye en capas sobre una placa, que hace las veces de deflector, la capa de escoria es esquilada por chorros de agua a presión controlada que inician el enfriamiento y expansión del material. La escoria es proyectada centrífugamente al aire sobre un tambor rotatorio que completa el enfriamiento (y el salto). Las partículas de escoria

siguen diferentes trayectorias según su tamaño, que van desde arena granulada a pellets expandidos. Si se aplica correctamente, el agua usada en el proceso es totalmente consumida por la evaporación y como humedad en el producto, el consumo específico es menor al requerido para la granulación (BREF, 2001a).

Un balance de materia da una idea más clara de lo que se consume y genera en un alto horno, mismo que se muestra en el recuadro siguiente. (Nota: Los recuadros 10.1, 10.2 y 10.3 corresponden a uno solo del original que se partió por su tamaño para colocarlo en el presente trabajo. La información corresponde a un estudio de 4 altos hornos de estados miembros de la Unión Europea) (BREF, 2001a).

Recuadro 10.1. Intervalos de consumos de materias primas típicas de un alto horno. (BREF, 2001a)

Materias primas	Cantidad en kg/ton de arrabio
Sinterizado[1]	720 a 1,480
Mena de hierro[1]	25 a 350
Pellets[1]	100 a 770
Coque[1]	280 a 410
Carbón[2]	0 a 180
Aceite pesado[3]	0 a 60
Cal	0 a 10
Materiales reciclados	2 a 8
Plástico[4]	0 a 30

Nota 1: Dependiendo de las condiciones particulares del sitio.
Nota 2: En el caso de inyección de polvo de carbón, que cada vez es más frecuente se tienen 140 a 180kg de carbón por tonelada de arrabio.
Nota 3: En el caso de inyección de aceite pesado, se puede llegar a tasas de 140kg/ton de arrabio.
Nota 4: La inyección de plásticos para el momento del estudio era practicada solo por dos siderúrgicas.

El consumo de energía, oxígeno, vapor, aire comprimido y agua en un alto horno se muestra en el recuadro siguiente.

Recuadro 10.2. Intervalos de consumos de energía, oxígeno, vapor, aire comprimido y agua en un alto horno (BREF, 2001a)

Concepto	Unidad	Valor
Gas de alto horno	MJ/ton de arrabio	1,050 a 2,700
Gas de coque	MJ/ton de arrabio	90 a 540
Gas natural	MJ/ton de arrabio	50 a 230
Electricidad	MJ/ton de arrabio	270 a 370
Oxígeno	m^3/ton de arrabio	25 a 55
Vapor	MJ/ton de arrabio	22 a 30
Aire comprimido	M^3/ton de arrabio	9 a 11
Agua	m^3/ton de arrabio	0.8 a 50

Nota 5: Oxígeno adicional no siempre es requerido, particularmente bajo la zona de tuyères este valor puede ser cero, que no es el caso de los altos hornos estudiados.

Adicionalmente se producen, de 4,400 a 5,000MJ/ton de arrabio de gas de alto horno y aproximadamente 750MJ/ton de arrabio de energía eléctrica (con turbina de gas).

IMPACTO AMBIENTAL DEL ALTO HORNO

El principal impacto ambiental del alto horno, son las emisiones de gases, partículas a la atmósfera y la generación de escoria, los cuales se pueden ver más fácilmente en el siguiente recuadro con intervalos de valores encontrados en estudios de 4 altos hornos en estados miembros de la Unión Europea.

Recuadro 10.3. Intervalos de composición de emisiones de gases de altos hornos, estas no incluyen la combustión del gas de alto horno (BREF, 2001a)

Salida	Unidad[8]	Valor
Polvos	g/ton de acero líquido	10 a 50
Mn	g/ton de acero líquido	<0.01 a 0.13
Ni	g/ton de acero líquido	<0.01 a 0.02
Pb	g/ton de acero líquido	<0.01 a 0.12
SOx	g/ton de acero líquido	20 a 230
NOx	g/ton de acero líquido	30 a 120
H_2S	g/ton de acero líquido	0.2 a 20
CO	g/ton de acero líquido	770 a 1,750
CO_2	g/ton de acero líquido	280 a 500
Dioxinas y furanos[10]	µg I-TEQ/ton de acero líquido	<0.001 a 0.004

Nota 8: El factor de conversión usado (promedio ponderado en todos los altos hornos de la unión europea) es de 940kg de arrabio por tonelada de acero líquido (acero crudo).
Nota 9: Puede ser mayor en el caso de usar materias primas con alto contenido de sal.
Nota 10: Las Naciones Unidas consideran como factor de emisión de dioxinas y furanos para altos hornos con sistemas de control de emisiones un valor de 0.01µ I-TEQ/ton de acero líquido aunque acepta y reconoce lo publicado por los documentos de la unión europea en casos de "buenos sistemas de control". Para mayores detalles y explicación se recomienda revisar la fuente de esta información (PNUMA, 2005).

Adicionalmente también se producen de 200 a 290kg de escorias, de 6 a 16kg de polvo (en el gas de alto horno), de 3 a 5kg de lodos (derivados del proceso del gas de alto horno), de 0.5 a 1.5kg de polvos de la operación de evacuación y remoción de escorias y natas, de 14 a 25kg de cascajo y de 0.1 a 3.3m^3 de agua de desecho, todo por tonelada de acero líquido (crudo) producido (BREF, 2001a).

Las escorias se utilizan como subproducto, muchos de los polvos recolectados son reciclados en la planta de sinterizado, cuya cantidad depende de la eficiencia de los sistemas de disminución de emisiones.

Las **emisiones de agua de desecho** son variadas y dependen del proceso que provengan (que puede variar).

El sobrenadante del agua de purificación de gas de alto horno contiene contaminantes presentes en él (metales, pequeñas cantidades cianuros etc.) normalmente es tratado, al menos para eliminar la DQO y parte de los metales pesados que pueda tener, antes de ser desechado y en plantas actuales, por lo general se recicla. El volumen manejado es de 0.1 a 3.5m^3/ton de arrabio, siendo el volumen alto para el caso de tener materias primas con alto contenido de sales (BREF, 2001a). Puede haber dioxinas y furanos en estas descargas aunque no se

cuenta con información suficiente al respecto (PNUMA, 2005).

El agua de desecho de la granulación de escoria va de 0.125 a 10m^3/ton de arrabio, esta agua contiene metales pesados, el siguiente recuadro muestra valores usados como factores de emisión en la Unión Europea, provenientes de una planta alemana, (BREF, 2001a).

Recuadro 11. Valores de emisión del agua de desecho de una planta de granulación de escoria (BREF, 2001a)

Parámetro	Unidad	Valor
Flujo típico	1.96	m^3/ton
Pb	3.92	mg/ton de arrabio
Cr	3.92	mg/ton de arrabio
Cu	8.232	mg/ton de arrabio
Zn	39.2	mg/ton de arrabio
Ni	5.88	mg/ton de arrabio
COT	8.036	g/ton de arrabio
DQO	39.788	g/ton de arrabio

ELABORACIÓN DE ACERO VÍA HORNO BÁSICO DE OXÍGENO

Desde el inicio, Henry Bessemer sugirió el reemplazo del aire por el de oxígeno puro, cosa que en su época no se hizo, al menos industrialmente, fue hasta 1950 que se empezó a hacer el reemplazo, independientemente del proceso específico de producción utilizado. El prerrequisito indispensable para lograr este cambio fue la disponibilidad de este insumo en cantidad suficiente y precio accesible, así como la tecnología de “lanza de agua de enfriamiento” necesaria para la introducción de oxígeno en el hierro fundido (Ullmann, 1994).

El proceso actual, es una versión refinada y significativamente mejorada del convertidor Bessemer. Fue desarrollado por el ingeniero suizo Robert Durrer y comercializado por dos pequeñas compañías de acero de esa época, la VOEST y la ÖAMG, nombrado originalmente “convertidor LD”, por los poblados de Linz y de Donawitz. El proceso llevado a cabo dentro de él se denominó “básico” por pH de las sustancias refractarias utilizadas, como el óxido de calcio y el óxido de magnesio, lo que le permite resistir adecuadamente las altas temperaturas de la carga (Ullmann, 1994).

El primer horno básico de oxígeno a escala industrial (también llamado “convertidor de oxígeno”) fue en la ciudad de Linz en 1953. El BOF (Basic Oxigen Furnace) y el de horno de arco eléctrico (Electric Arc Furnace o EAF) han reemplazado, desde entonces, a otros hornos y procesos para elaborar acero, como el de Thomas o el de “hogar abierto” (Bessemer- Siemens-Martin) por ser más eficientes y requerir de menos energía en comparación. En la Unión Europea, los últimos procesos con hornos Bessemer y Siemens-Martin fueron sacados de operación en 1993, dejando

estos dos (BOF y EAF) como los únicos hornos usados para fabricar acero. En el BOF se hace alrededor de las dos terceras partes de la producción total y el EAF la tercera restante (Ullmann, 1994).

Hornos modernos son capaces de convertir 350 toneladas de arrabio en acero en aproximadamente 40 minutos o menos, comparadas con las 10 a 12 horas que demoran los hornos de hogar abierto que se utilizaron (Ullmann, 1994).

La siguiente figura muestra un esquema general de fabricación de acero mediante el uso del BOF.

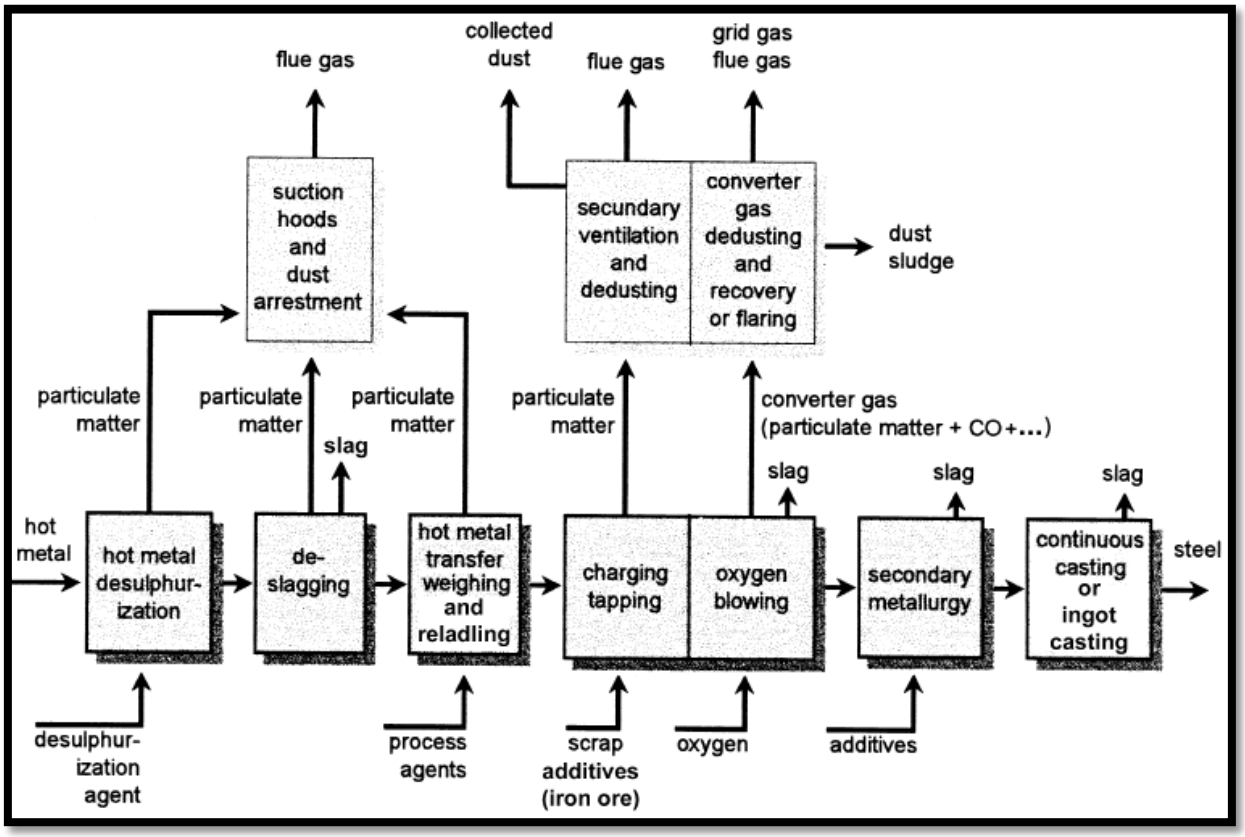


Figura 17. Secuencia de fabricación de acero por horno básico de oxígeno, indicando las fuentes de emisión de contaminantes (BREF, 2001a)

El objetivo de aplicar oxígeno en la elaboración de acero es oxidar las impurezas contenidas en el metal líquido, los elementos principales que se eliminan con esta técnica son el C, Si, Mn, P y S. El propósito principal de este proceso es (BREF, 2001a):

1. Reducir el contenido de carbono hasta el nivel de especificaciones (del 4% aproximadamente a menos del 1%),
2. Ajustar el contenido de otros elementos,
3. Remover el contenido de impurezas hasta donde sea posible.

La producción de acero mediante el BOF es un proceso discontinuo que involucra las siguientes etapas (BREF, 2001a):

1. El almacenamiento y transporte del metal caliente,
2. Pretratamiento del metal,
3. Oxidación en el BOF que incluye la descarburización y oxidación de impurezas,
4. Metalurgia secundaria.

Almacenamiento y transferencia del metal caliente

El metal caliente, líquido, es provisto por el alto horno mediante carros de transferencia o cucharas, en ambos casos, estos equipos están protegidos por ladrillos de corundum, mulita, bauxita o dolomita con una capa interna adicional aislante entre el acero (líquido) y el material refractario. Los carros transportadores (llamados torpedo por su forma) se mueve sobre rieles, es el sistema predominante. Para llevar su contenido, se rotan, llevando en cada viaje entre 100 y 400 toneladas. El diseño de estos carros minimiza la pérdida de energía, lo que elimina la necesidad de un sistema de almacenamiento intermedio adicional (BREF, 2001a).

La vida útil de un carro transportador varía entre 150,000 y 400,000 toneladas acarreadas, la desulfuración, llevada a cabo en el carro, disminuye su utilización entre cargas y requiere de una selección más cuidadosa de los materiales refractarios (BREF, 2001a).

Algunas siderúrgicas utilizan mezcladores. Que son contenedores horizontales protegidos con ladrillos refractarios. Sirven para compensar la fluctuación en la producción del alto horno, para homogenizar la composición química de la mezcla, sobre todo si proviene de varios altos hornos y para homogenizar la temperatura. Los mezcladores modernos tienen capacidad de hasta 2,000 toneladas (BREF, 2001a).

Pretratamiento del metal

El pretratamiento clásico aplicado al arrabio incluye las siguientes etapas (BREF, 2001a):

1. Desulfuración,
2. Defosforación,
3. Desiliciación.

Por lo regular, la desulfuración es la etapa de tratamiento aplicada previa al BOF, la defosforación y desilicación involucra procesos costosos y sofisticados que actualmente son poco deseados (BREF, 2001a).

La metalurgia mejorada en el alto horno y la reducción en la cantidad de azufre introducido en agentes reductores ha resultado en la disminución de los niveles de este elemento en el metal líquido. Actualmente la especificación de nivel de azufre (concentración) en la carga del BOF es entre 0.001 y 0.020%, ésta se logra

actualmente en una instalación de desulfuración separada del alto horno, lo que implica beneficios en términos de protección ambiental. Con la reducción del contenido de azufre (de la alimentación) del alto horno, se reduce también el consumo de coque y sinterizado, se reduce la cantidad de escoria generada, se mejora la calidad de ésta (pensando en otros usos), se prolonga la vida de los materiales refractarios y se reduce el consumo de oxígeno (BREF, 2001a).

Los agentes desulfuradores más comunes son el carburo de calcio, sosa caústica, ceniza alcalina de sodio, cal y materiales impregnados con magnesio. La desulfuración con sodio es un proceso directo dado el bajo punto de fusión y la gran miscibilidad del producto (desulfurador) con el metal caliente. Sus deficiencias incluyen la baja especificidad y la necesidad de una "ruta" de disposición de la escoria producida. El contenido de azufre en estas escorias varía entre el 1 y 15% (en peso) y el contenido de Na_2O entre el 5 y 40% (en peso) según el proceso particular empleado. El reciclaje de la escoria de sodio dentro de la siderúrgica es impráctico por su alta alcalinidad. Una alternativa de reciclaje eficiente y a bajo costo aun no está disponible. Cuando se desecha, el sulfito de sodio se descompone, en presencia de agua, generando hidróxido de sodio y sulfuro de hidrógeno. El uso de ceniza de sodio actualmente restringido a cantidades pequeñas durante la eliminación de escoria (desnatado) (Ashby, y otros, 1992).

La desulfuración con carburo de calcio (CaC_2) es la más común (al menos en Europa), ya que es mucho mejor en términos ambientales. El uso de una mezcla de carburo de calcio, magnesio y cal permite al metal caliente tener niveles por debajo del 0.001% de azufre sin importar el nivel inicial. Las desventajas radican en el agotamiento del agente desulfurador (mayor consumo de éste) y la necesidad de un mezclado intenso. La escoria producida es fácilmente separable. El uso de magnesio adicional al carburo de calcio es también frecuente. Otros agentes incluyen el polvo de cal, cal junto con gas natural y magnesio (Ashby, y otros, 1992).

El proceso de desulfuración se puede llevar a cabo con una serie de métodos y sistemas, de entre los cuales, los más comunes son (BREF, 2001a):

1. En el "launder" del alto horno,
2. En la corriente de vaciado,
3. En el carro o cuchara transportadora (hacia el BOF),
4. En un contenedor diseñado específicamente para esta operación.

El equipo de desulfuración incluye una lanza de inmersión, la cuchara de sifón, el tanque rotatorio y oscilatorio, equipo de agitación para uso y aplicación en la cuchara. El carburo de calcio es utilizado frecuentemente junto con la lanza de inmersión y el método de mezclado. El magnesio es añadido en forma de polvo dentro de una corriente de gas inyectada por la lanza de inmersión. Los equipos y procesos citados son propios de una planta separada de pretratamiento (BREF, 2001a).

Como ejemplo de operación se puede considerar el siguiente: el agente de desulfuración es "soplado" a través de la lanza en el seno del metal caliente,

propulsado con nitrógeno. El azufre es entonces llevado a la superficie formando la escoria, la cual flota en la superficie y posteriormente es removida en la unidad de separación, mientras que el metal líquido es alimentado al contendedor empotrado en el suelo para pesarlo (weighting pit). De ser necesario, otros insumos de proceso se le adicionan en estos "hoyos". En algunos casos, una segunda remoción de escoria se hace en ellos también, usando raspadores de escoria (slag scrapers).Después de determinar el peso del material, el arrabio pretratado, es llevado al convertidor (BOF) y cargado, por lo general, después de que chatarra, previamente seleccionada e incluso pretratada, es cargada al convertido (BREF, 2001a).

La oxidación en el BOF

Para lograr los objetivos mencionados anteriormente, las impurezas son oxidadas con la remoción posterior de las escorias y el gas de rechazo. La energía requerida para alcanzar las temperaturas y fundir los materiales se suministra por las reacciones exotérmicas, por lo que no se necesita una fuente adicional de energía, por otro lado, se necesita adicionar mena o chatarra (adecuada) para balancear la carga de energía. Algunos BOFs están equipados con un sistema de inyección de gas (como las "tuyères" del alto horno) que actúa como enfriador. Uno de los más usados es el gas natural (BREF, 2001a).

Las reacciones químicas principales que ocurren en un BOF son las siguientes (BREF, 2001a), (Kucher, 1989):

1. Eliminación de carbón: $[C] + [O] \longrightarrow CO_g$
   $[CO] + [O] \longrightarrow CO_{2g}$
2. Desiliciación: $[Si] + 2[O] + 2(CaO) \longrightarrow 2(CaO.SiO_2)$
3. Eliminación de Mn: $[Mn] + [O] \longrightarrow (MnO)$
4. Defosforación: $2[P] + 5[O] + 3[CaO] \longrightarrow (3CaO.P_2O_5)$
5. Desulfuración: $[S] + [CaO] \longrightarrow (CaS) + [O]$
6. Remoción de O_2 residual: $[Si] + 2[O] \longrightarrow (SiO_2)$
7. Remoción de Al: $2[Al] + 3[O] \longrightarrow (Al_2O_3)$

Nota: [ ] indica que la molécula esta como soluto, disuelta en el metal fundido (que en este caso es "Fe"), mientras que ( ) indica que se la molécula forma una fase distinta que posteriormente integrará la escoria.
Nota 2: Todas las reacciones son reversibles aunque se favorece el sentido mostrado en las condiciones predominantes en el BOF.

Las reacciones de oxidación son exotérmicas, por lo que aumentan la temperatura de la masa fundida, la adición de chatarra y de enfriadores ayuda a mantener la temperatura entre 1,600 a 1,650ºC. Usualmente, entre un 10 a 20% (en peso) de la carga del BOF es chatarra, pero este valor puede llegar a ser hasta del 40% en algunos casos. La cantidad de chatarra cargada depende del pretratamiento dado al arrabio y del balance de energía de la carga del BOF. Las variaciones del precio de la chatarra y las especificaciones del producto final también son factores que influyen

(UBA, 1997).

La operación del BOF es semi continua, el ciclo completo consiste en la carga de la chatarra o mena adicional, la carga del arrabio pretratado, inyección de oxígeno, muestreo de material para determinar composición y balance térmico. En una siderúrgica actual, un BOF procesa 300 toneladas de acero en 30 a 40 minutos. Durante este proceso, se adicionan una serie de aditivos para hacer que la mezcla esté dentro de especificaciones (de ahí la necesidad de tomar muestras). Durante la carga y apisonado (ligero) de materiales en el horno, éste está inclinado, durante la inyección de oxígeno, el convertidor es colocado en posición vertical y protegido por materiales refractarios que se cierran alrededor de éste (AHMSA, 2012), (BREF, 2001a).

Existen varios tipos de convertidores utilizados en la elaboración de acero vía oxígeno básico. El más común es el LD (Linz-Donawitz) usado para arrabio con bajo contenido de fósforo, para el caso de alto contenido de fósforo se prefiere un proceso modificado como el LD/AC (Linz-Donawitz/arbed-CRM-process). El convertidor en todos los casos, tiene una forma de “pera” y está alineado (protegido) con material refractario, la lanza de inyección utilizada cuanta con un sistema de refrigeración por agua, el oxígeno utilizado actualmente es de alta pureza (>99%) y proviene de plantas destiladoras de aire, mismas que muchas veces forman parte de la siderúrgica (integrada) (BREF, 2001a).

Otros tipos de convertidores (referidos en la literatura también como “reactores”) son el OBM (Oxigen Bottom Maxhuette process) o Q-BOP y el LWS (Loire-Wendel-Sprunch process). Estos difieren del convertidor LD en que, en vez de utilizar una lanza de inyección retráctil accionada desde la parte superior, utilizan un sistema de tuyères sumergidas en el metal fundido, localizadas en el fondo. Para poder operar, éstas son refrigeradas con hidrocarburos que también son inyectados al metal caliente. Existen también equipos que tienen ambos dispositivos (BREF, 2001a).

Cuando es necesario, el proceso puede ser realzado y mejorado con un sistema de mezclado desde el fondo, utilizando Ar (argón) o nitrógeno (N_2) a través de ladrillos porosos en el fondo. Como alternativa se puede disponer de tuyères para inyectar estos gases o una mezcla de éstos con oxígeno. Esto produce una circulación más intensa de la masa fundida de acero, mejorando el avance de las reacciones químicas deseadas ya descritas. Los tipos más frecuentes de convertidores de este tipo son el LBE (Lance-Bubbling-Equilibrium process) y el TBM (Thyssen-Blowing-Metallury process). Una versión especial es el KMS (Klöckner-Maxhütte-Steel making process) en el cual, el oxígeno es inyectado desde el fondo junto con cal y carbón. El consumo de oxígeno depende de la composición del arrabio (contendido de C, Si, P, etc.) (BREF, 2001a).

El progreso del proceso llevado a cabo se monitorea mediante la toma de muestras del metal fundido, en siderúrgicas actuales, esto se hace sin interrumpir la inyección de oxígeno, usando una lanza adicional. El mismo resultado se obtiene al estandarizar los procesos y procedimientos y/o usando técnicas de modelado y

monitoreo. Estas prácticas mantienen la calidad, productividad y reducen las emisiones durante la operación del convertidor, incluyendo sus fluctuaciones características (ajustes, cambios etc.). Cuando el acero líquido tiene las características deseadas, la inyección de oxígeno se detiene y el acero crudo es vaciado en un horno de cuchara y llevado a la unidad de metalúrgica secundaria o a la unidad de colada continua (BREF, 2001a).

Los gases producidos durante la operación, contienen grandes cantidades de monóxido de carbono. En muchas siderúrgicas actuales, se han tomado medidas para recuperar este gas y utilizarlo como fuente de energía. Sistemas de "combustión abierta" y "suprimida" son utilizados para este fin. Los sistemas de combustión abierta llevan aire dentro al ducto de gas de desecho del convertidor (o gas de BOF) para que se lleve a cabo la combustión con el CO caliente, el calor generado es recuperado en un calentador para producir electricidad, generar vapor etc. En los sistemas de combustión suprimida, una chaqueta se baja a la boca del convertidor durante la inyección de oxígeno para impedir que el oxígeno del ambiente se mezcle con el gas que sale del convertidor y evitar la combustión durante esta etapa. El gas de BOF, rico en CO se colecta, se limpia (de partículas suspendidas, ácidos) y se guarda para usarse posteriormente. La principal ventaja de este sistema es que se manejan flujos más pequeños de gas, lo que ayuda a acelerar el proceso de inyección de oxígeno en el convertidor y permite un uso del gas de BOF más diverso (BREF, 2001a).

Metalurgia secundaria

Cuando es necesario, el material que sale del BOF se lleva a una serie de postratamientos que incluyen una diversa gama de operaciones metalúrgicas que en conjunto son referidas como "metalurgia secundaria", estos tratamientos fueron desarrollados para poder producir los diversos productos de acero con las especificaciones, cada vez más exigentes de la actualidad. Esto ha llevado a que dichas operaciones de afinado del metal, se hagan en instalaciones separadas del convertidor, lo que permite un mayor control y detalle de éstas para hacer productos mejores con eficiencia y un menor costo. De forma general, los objetivos de la metalurgia secundaria son (BREF, 2001a):

1. Mejorar el grado de mezclado y homogenización de la mezcla,
2. Ajustar (afinar) las composiciones químicas de una manera más fina a las tolerancias,
3. Ajustar la temperatura en tiempo para el proceso de colada posterior,
4. Deoxidación,
5. Remover restos de gases como el hidrógeno y nitrógeno,
6. Separar las inclusiones no metálicas.

La siguiente figura muestra una vista general de los procesos de metalurgia secundaria, llevados a cabo en cucharas, hornos de cuchara, en sistemas de vacío o en instalaciones más especializadas que cuentan con hornos especialmente diseñados.

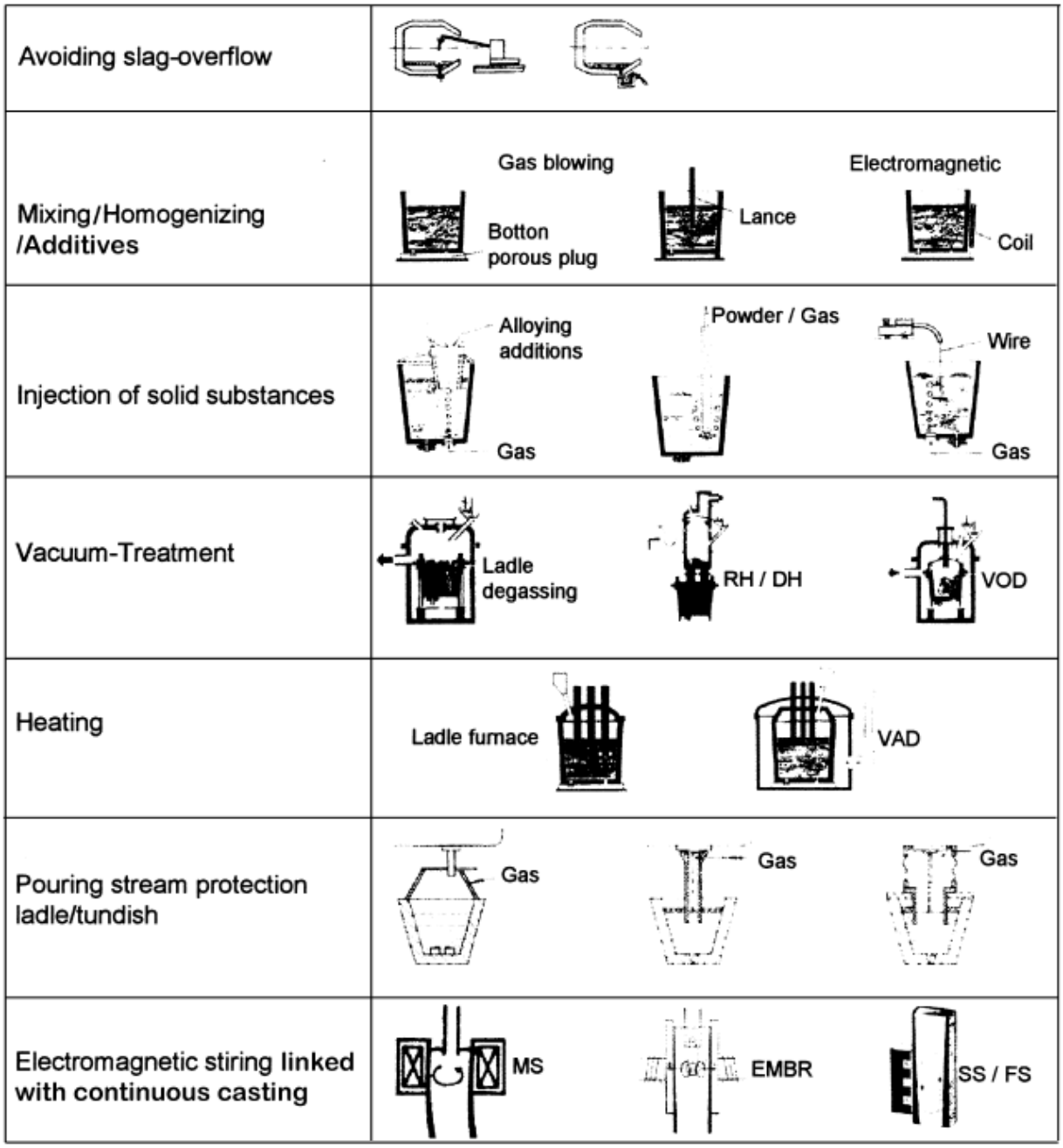


Figura 18. Panorama general de los principales procesos que se consideran dentro de la metalurgia secundaria en la elaboración de acero, tomada de (BREF, 2001a)

De los anteriores, el tratamiento de vacío es el que tiene mayor relevancia (para el alcance de este documento), sirve principalmente para remover gases como el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y concentraciones residuales de carbono del acero a una presión de vacío de hasta 50Pa. El propósito de esta operación es la descarburización y la liberación de gases del acero fundido, disminuyendo las concentraciones de oxígeno y nitrógeno en el seno del material hasta 0.0002% y 0.0005% respectivamente al reducir la presión hasta 10mbar. Actualmente, el

tratamiento de vacío incluye la descarburización y deoxidación precisa de aceros no aleados, de grados de acero cromado, la remoción de sulfuro e inclusiones, así como la adición de aleantes, homogenización de composición y temperatura, manejo y reoxidación, permitiendo obtener productos de una calidad significativamente mejor, con (mucho) menor contenido de gases y con mucho mayor apego a especificaciones mucho más exigentes (BREF, 2001a).

En la industria actual, se utilizan principalmente los siguientes métodos de tratamiento de vacío, siendo el segundo el más usado (BREF, 2001a):

1. Desgasado en cuchara u horno de cuchara o tanque especial para desgasado,
2. Desgasado recirculante.

En el desgasado la cuchara que contiene el metal proveniente del BOF se coloca en un contenedor que es llevado a presiones de vacío. La adición de energía asegura mayores velocidades de reacción (reacciones como las antes explicadas) y reduce la concentración final de productos gaseosos y otros aditivos como el gas de agitación (generalmente Ar), que se hace través de conexiones o ladrillos porosos en el fondo del horno de cuchara o cuchara. Otras formas de agitar y homogenizar son la inyección por medio de lanza o vía inductiva (BREF, 2001a).

Dependiendo de los requerimientos particulares de cada caso, se puede añadir chatarra de alto contenido de hierro (Fe) como agente de enfriamiento para ajustar la temperatura de la masa fundida o para introducir agentes que afinan la composición del acero (ajuste preciso). Los agentes aleantes son añadidos como sólidos, o contenidos en un conducto hueco que es desenrolladlo de un carrete, o como polvo inyectado vía lanzas. Antes de que termine el ciclo de agitación, el nivel de oxígeno se determina con una sonda especial y es ajustado con la adición de deoxidantes. A través de todo el proceso, el polvo y gas que sale de la cuchara es sacado por una campana movible (BREF, 2001a).

En el tratamiento de vacío recirculante, el metal fundido es tratado sometido a vacío de forma continua o en porciones. Dependiendo del diseño del proceso, se tienen sistemas DH (Vacuum lift degassing) o RH (Recirculating Desassing) principalmente (BREF, 2001a).

El tratamiento de vacío es una consideración importante en el diseño de la planta de tratamiento de aguas, ya que el vacío se genera por medio de un proceso basado en corrientes de agua y vapor. Los sistemas pequeños utilizan bombas de bombas de aro de agua (water ring pumps), instalaciones mayores utilizan bombas de chorro de vacío multietapas (multi-stage jet vacuum pumps). El flujo de agua necesario para la evacuación de gases es considerable y puede alcanzar valores de 5m^3/ton de acero líquido.

Colada

Una vez que las características deseadas (finales) son alcanzadas, el acero es

llevado en una cuchara de fundición hacia la máquina de colada continua, en donde el acero es moldeado. Por lo general el producto es una plancha continua de acero que posteriormente es cortada, también se puede hacer la colada en moldes para hacer piezas concretas (se puede ver más detalle en la subsección de este documento “Fundición y moldeo de hierro y acero”).

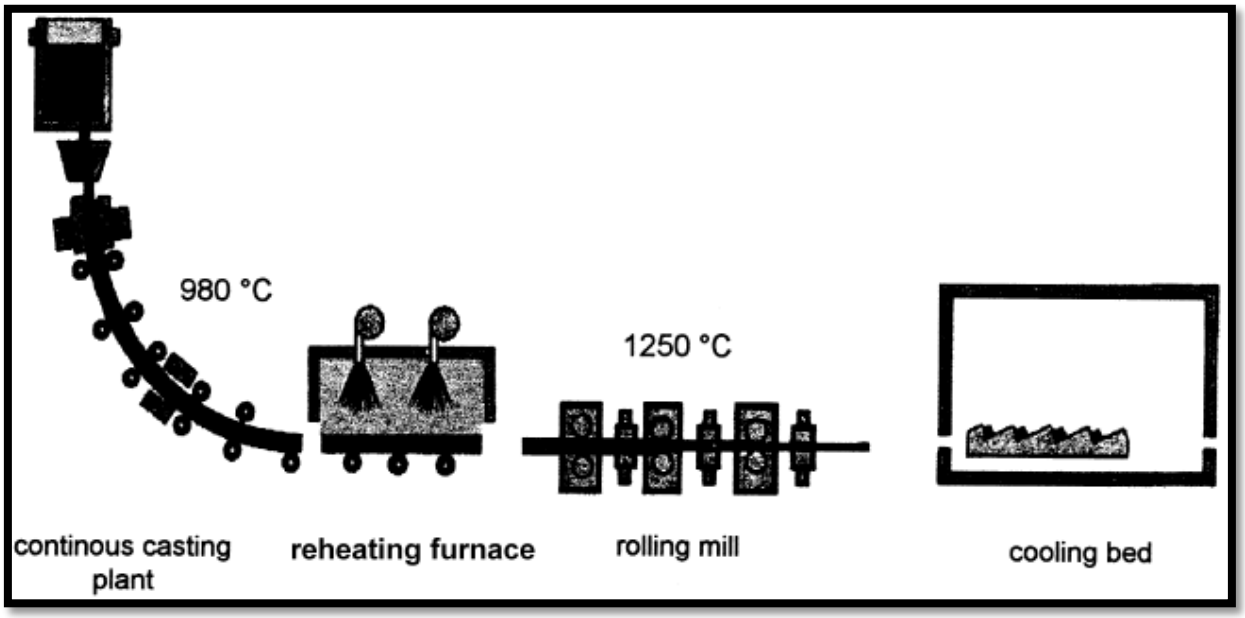


Figura 19. Esquema de un equipo de colada continua con horno de empapado y molino de rolado en caliente, tomado de (BREF, 2001a)

La colada continua ofrece varias ventajas respecto a la colada estática (BREF, 2001a).

1. Ahorro de energía, que son correspondientes con reducciones de emisiones de gases de combustión y reducción en el consumo de agua dada la eliminación de molinos con agua de empapado y de “billets”,
2. Mejoras en las condiciones de trabajo,
3. Alta productividad,
4. Mayor tasa de aprovechamiento de la materia prima (acero líquido).

La colada continua fue introducida a gran escala a finales de los años 1960, en Europa está presente en más del 95% de las instalaciones, en los Estados Unidos de América el porcentaje es todavía mayor, en el mundo está presente al menos en el 75%. Además de la colada tradicional para hacer lingotes, la colada continúa también aún reemplazado las operaciones de soplado, empapado y semiterminado convencional de los molinos en caliente. Hoy en día, prácticamente todos los grados de acero para productos rolados pueden ser manejados por el sistema de colada continua, dado que las condiciones necesarias, como la eliminación de gases, son provistas por la metalurgia secundaria moderna. Existen varios tipo de máquinas de colada continua (casters) conocidos como de tipo vertical, de arco, de arco oval, doblado-recto entre otros, según su configuración (BREF, 2001a).

El acero líquido es vaciado del convertidor en un horno de cuchara, llevado a la sección de metalurgia secundaria (si es el caso) y luego llevado hacia el llamado “embudo de fundición” de la máquina continua de colada (Continuos Casting Machine o CCM), este embudo es un intermediario con un dispositivo de salida controlada, la máquina esta precalentada antes de recibir el material fundido para evitar la estratificación (BREF, 2001a).

Del embudo de fundición, el acero pasa por un molde de cobre, enfriado por agua, en el cual no hay aire presente, éste realiza un movimiento oscilatorio hacia arriba y hacia abajo para evitar que el acero se pegue. El molde da al metal la forma deseada. Cuando el metal abandona el molde de colada, una capa de acero solidificado se forma en la pieza, manteniéndola con una forma definida mientras una serie de rodillos lo conducen hacia una posición horizontal. Ahí, la pieza sin fin de acero es cortada en piezas con cortadores de antorcha, el planchón, losas y placas son hechos de esta manera.

Para el caso de secciones que no pueden sostenerse a sí mismas, la plancha continua todavía en rojo, con su superficie solidificada, se envía a través de una serie de pares de rodillos que le ayudan a esta coraza a mantenerse contra la presión del material interior. Mientras que el centro de la pieza se mantiene liquido, se rocía agua atomizada en la superficie con hasta que la pieza se solidifica totalmente, cuidando de no causar efectos no deseados en la pieza (BREF, 2001a).

El proceso evita rupturas en la superficie solidificada de la pieza, que es aún muy delgada y protege a los rodillos del sobrecalentamiento, que además tienen agua de enfriamiento interna. En la zona secundaria de enfriamiento, ya no hace falta el enfriamiento interno aunque la adición de agua externa (rocío) se mantiene hasta que la pieza continua se enfría por completo. Estas maquinas utilizan un sistema de lubricación a base de grasa y aceites que las mantienen funcionando adecuadamente (generando residuos de estos materiales) (BREF, 2001a).

Una vez que ocurre esto, la pieza se puede cortar por cortadores de antorcha. El rápido enfriamiento de la pieza de acero, da una microestructura uniforme que favorece las propiedades buscadas en él (BREF, 2001a)

La forma de la pieza continua es determinada por el molde utilizado, las formas comunes son la rectangular, cuadrada, redonda o poligonal. Para la producción de piezas con una forma determinada, se acostumbra utilizar moldes que resemblen la forma final para minimizar la necesidad de cortes y ajustes posteriores. Las dimensiones típicas de la pieza continua varían entre 80X80mm y 310x310mm, 600mm (pieza redonda) en billet y 450x650mm en pieza para rolado, dependiendo de la máquina de colada continua se pueden manejar uno o más líneas continuas, por ejemplo, los de billet pueden manejar hasta 8 piezas continuas a la vez, (BREF, 2001a).

Colada de lingotes

En este caso, el material líquido se introduce en moldes de lingotes. Según la calidad de la superficie deseada, se añaden agentes de desgasado (como el NaF) al material ya que éste se encuentra en el molde. Después de que se enfrían, los lingotes son sacados del molde y llevados a los molinos de laminado en caliente. En muchas siderúrgicas actuales, este sistema ha sido reemplazado por el de colada continua y se espera que sea completamente sustituido pronto con excepción de los productos que requieren de este proceso para alcanzar el nivel de calidad que necesitan, como por ejemplo, la producción de perfiles pesados para forja (BREF, 2001a).

Un balance de materia da una idea más clara de lo que se consume y genera en el proceso de elaboración de acero vía BOF, mismo que se muestra en el recuadro siguiente. (Nota: Los recuadros 12.1, 12.2 y 12.3 corresponden a uno solo del original que se partió por su tamaño para colocarlo en el presente trabajo. La información corresponde a un estudio de 4 siderúrgicas que utilizan la vía descrita anteriormente, localizadas en estados miembros de la Unión Europea) (BREF, 2001a).

Recuadro 12.1. Intervalos de consumos de materias primas típicas de la elaboración de acero vía BOF, (BREF, 2001a)

Materias primas	**Cantidad en kg/ton de acero líquido[3]**
Arrabio	820 a 980
Chatarra	170 a 255
Mena de hierro	7 a 20
Otros materiales con Fe abundante	7 a 10
Coque	0.02 a 0.48
Cal	30 a 55
Dolomita	1.5 a 4
aleantes	3 a 9

Nota 1: El metal líquido caliente con alto fósforo contiene de 1.5 a 2.2% de P, el metal caliente de bajo fosforo contiene de 0.08 a 0.25% de P.
Nota 2: Las adiciones aleaciones típicas y más importantes son Fe-Ti, Fe-W, Fe-Ni, Fe-V, Fe-Si y Fe-Mo.
Nota 3: Este acero líquido es el que forma parte de productos como planchones, tochos, etc.

El consumo de oxígeno, gas natural, electricidad, vapor, aire comprimido y agua en un convertidor de oxígeno se muestra en el recuadro siguiente.

Recuadro 12.2. Intervalos de consumos de energía, oxígeno, vapor, aire comprimido y agua en un BOF (BREF, 2001a)

Concepto	**Unidad[3]**	**Valor**
Oxígeno	m^3/ton de acero líquido	45 a 55
Gas natural	MJ/ton de acero líquido	20 a 55
Electricidad	m^3/ton de acero líquido	38 a 120
Vapor	m^3/ton de acero líquido	30 a 140
Aire comprimido	Nm^3/ton de acero líquido	4 a 18
Agua	m^3/ton de acero líquido	0.4 a 5

Nota 3: Este acero líquido es el que forma parte de productos como planchones, tochos, etc.

Adicionalmente se producen de 650 a 840 MJ de gas de BOF o de 20 a 270MJ de vapor. Todo por tonelada de acero líquido en productos. Si no se cuenta con sistemas de recuperación de energía estos valores son cero. En el caso del vapor, se toma el valor alto en caso de sistemas de combustión directa no suprimidos y recuperación de calor para producir vapor, estos valores son cero en el caso si no se recupera el gas de BOF o se hace para un uso distinto (BREF, 2001a).

También se consume combustible para precalentar y secar los convertidores (BOFs) después de repararlos y volver a forrarlos. El consumo de energía de estas operaciones representa aproximadamente 0.051GJ/ton de acero líquido (en productos). El consumo de electricidad se estima en 23kWh/ton de acero líquido (en productos), equivalente a 0.08GJ/ton de acero líquido en productos, los gases de combustión producidos contienen grandes cantidades de CO, que es aprovechado para recuperar energía. Haciendo el balance de ésta, el BOF termina produciendo en esta fase de su operación, hasta 0.7GJ/ton de acero líquido (en productos) (BREF, 2001a).

Durante la colada continua, el precalentamiento de la cuchara que contiene al acero líquido se estima en un consumo de 0.02GJ/ton de acero líquido (en productos), el consumo de energía eléctrica en las máquinas se estima en 0.04GJ/ton de acero líquido (en productos) (BREF, 2001a).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA ELABORACIÓN DE ACERO VÍA HORNO BÁSICO DE OXÍGENO

El principal impacto ambiental de esta vía de elaboración de acero son las emisiones de gases, partículas a la atmosfera y la generación de escoria, los cuales se pueden ver más fácilmente en el siguiente recuadro con intervalos de valores encontrados en estudios de 4 altos hornos en estados miembros de la Unión Europea) (BREF, 2001a).

Recuadro 12.3. Intervalos de composición de emisiones de gases durante la elaboración de acero, vía BOF, estas no incluyen la combustión del gas de BOF (BREF, 2001a)

Salida	Unidad[3]	Valor
Polvos	g/ton de acero líquido	15 a 80
Cr	g/ton de acero líquido	0.01 a 0.36[6]
Cu	g/ton de acero líquido	0.01 a 0.04[6]
Pb	g/ton de acero líquido	0.13 a 0.9[6]
Mn	g/ton de acero líquido	<0.01 a 1.2[6]
NOx	g/ton de acero líquido	5 a 20
CO	g/ton de acero líquido	1500 a 7960
CO_2	kg/ton de acero líquido	11.2 a 140[7]
Compuestos aromáticos policíclicos	mg/ton de acero líquido	0.08 a 0.16[8]
Dioxinas y furanos[a]	µg I-TEQ/ton de acero líquido	0.001 a 0.06

Nota 3: Este acero líquido es el que forma parte de productos como planchones, tochos, etc.

Nota a: Las Naciones Unidas proponen un factor de emisión de 0.1µg I-TEQ/ton de acero líquido, usando chatarra muy limpia y/o hierro virgen con hornos con sistemas de control de emisiones y horno de diseño de bajas emisiones, 3µg I-TEQ/ton de acero líquido se usa chatarra limpia, con poscombustión y filtros de tela y hasta 10µg I-TEQ/ton de acero líquido si se usa chatarra sucia con precalentamiento y controles limitados (PNUMA, 2005).

La generación de residuos sólidos y subproductos de la elaboración de acero vía BOF se resumen en el recuadro siguiente:

Recuadro 13. Resumen de residuos sólidos o subproductos generados a partir de la elaboración de acero vía BOF (BREF, 2001a)

Residuo o subproducto sólido	Cantidad producida kg/ton de acero líquido
Escoria de desulfuración	2 a 25
Escoria de BOF	100 a 130
Material perdido en operación (spittings)	4 a 10
Polvos gruesos y lodos del tratamiento del gas de BOF	3 a 12
Polvos finos y lodos del tratamiento del gas de BOF	9 a 15
Polvos capturados	0.2 a 3
Escoria de metalurgia secundaria	2 a 16
Escoria de colada continua	4 a 5
Residuos de colada continua	1.2 a 6
Cascajo	0.8 a 6

Nota: en las escorias hay óxidos de metales, sales, restos de fundentes y escoriantes usados, no se cuenta con el detalle de composición de estos materiales aunque puede ser similar a la composición de escoria de alto horno hasta cierto punto.

El cascajo derivado del deterioro de material refractario tiene finales diversos, en algunas siderúrgicas se recicla parcialmente en el BOF o se reúsa para la producción de nuevo material, en otros acaba en un vertedero.

En los polvos capturados y escorias también puede haber residuos de contaminantes emitidos a la atmosfera, particularmente de dioxinas y furanos, se estima que la presencia de dioxinas y furanos en ellos es de 1.5µg I-TEQ/ton si se usa chatarra muy limpia o hierro virgen en hornos de diseño de bajas emisiones y 15µg I-TEQ/ton de acero líquido 15µg I-TEQ/ton de acero líquido si se usa chatarra (limpia o sucia) (PNUMA, 2005).

Las **emisiones de agua de desecho** son las siguientes (BREF, 2001a):

1. Agua de lavado de gas de BOF,
2. Agua utilizada para el enfriamiento directo de colada continua,
3. Agua de enfriamiento indirecto utilizada en equipos como el BOF y el sistema de colada continua o colada de lingotes.

El agua de lavado de gases

Estos gases se pueden tratar en base húmeda o seca. En el caso del tratamiento de base húmeda, se produce agua de desecho, que normalmente se trata y se recicla al proceso. Este tratamiento por lo general es llevado a cabo en dos pasos: separación de partículas gruesas (>200µm de tamaño de grano) seguido de sedimentación en tanques circulares. Agentes floculantes se adicionan para mejorar la separación. El lodo es espesado en filtros de vacío rotatorios, de cámara o centrifugas. No se tiene

mayor detalle de composiciones y flujos (BREF, 2001a).

El agua de desecho de la generación de vacío

Se generan hasta 5m^3/ton de acero líquido, no se tiene mayor detalle de su composición, tratamiento o reciclaje (BREF, 2001a).

Agua de desecho de la colada continúa

Una parte de esta agua, usada para enfriamiento directo de la pieza sin fin de acero, se evapora, pero la que no, sale del sistema contaminada con óxidos de metal e hidrocarburos (aceites). Ésta se trata junto con la que sale de los molinos de rolado. No se tiene más detalle sobre esta corriente (BREF, 2001a).

El agua de enfriamiento indirecto de equipos.
Esta agua se puede contaminar con residuos de grasas y aceites utilizados por la máquinas que enfrían, hay siderúrgicas que enfrían esta agua en torres (de enfriamiento), la adecuan y reciclan, otras utilizan agua de una sola pasada (la utilizan y la desechan).

ELABORACIÓN DE ACERO VÍA ARCO ELÉCTRICO (EAF)

Hoy en día, el uso de hornos de arco eléctrico (electric arc furnace o EAF) para la elaboración de acero corresponde, en números redondos, a un tercio de la producción mundial, en la Unión Europea, hay países que producen la mayor parte de su acero por esta vía (Italia y España) y otros que lo utilizan para el total de su producción (BREF, 2001a).

La mayor parte de la alimentación del EAF es chatarra de hierro (Fe), que se obtiene de material de reciclo de la misma siderúrgica, de recortes de empresas que lo utilizan para manufacturar sus productos (constructores de vehículos) y de chatarra generada por productos en el final de su vida útil (basura), el hierro directamente reducido (direct-reduced iron) también se utiliza, cada vez más, como alimentación dado su bajo contenido de ganga y al precio variable de la chatarra. Como sucede en el BOF, se forma escoria de cal que atrapa las impurezas del acero (BREF, 2001a).

Las operaciones para hacer acero vía EAF se muestran esquemáticamente en la siguiente figura.

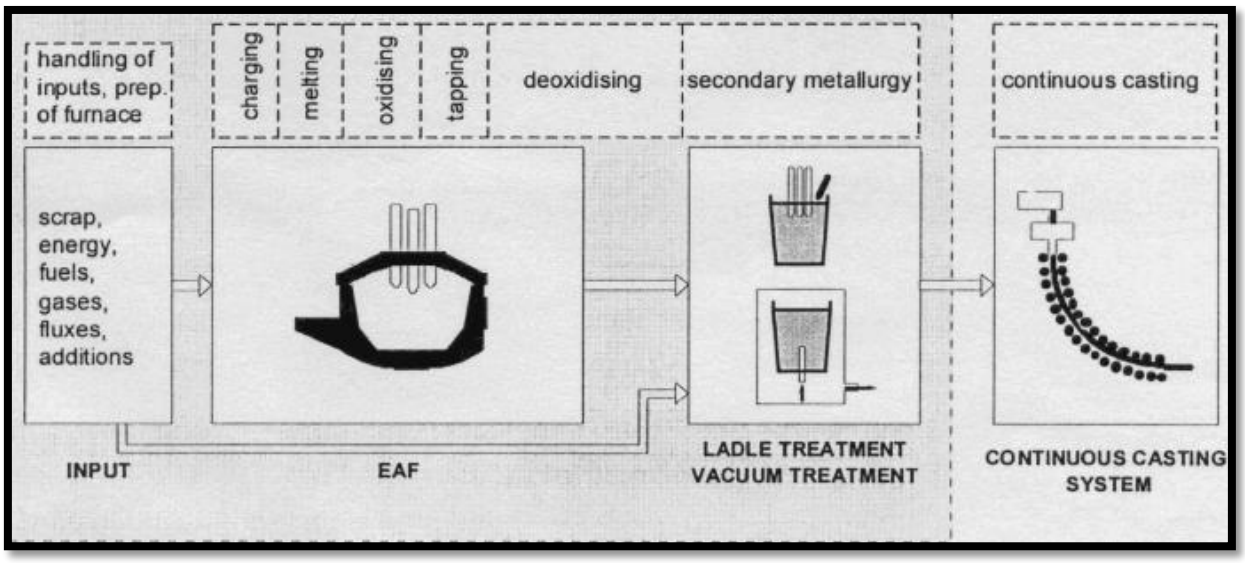


Figura 14. Esquema de operaciones para elaborar acero vía EAF, tomado de (Rentz, 1997)

Respecto a la elaboración de diferentes tipos de acero, se tienen rutas diferentes, para la elaboración de acero al carbón y de baja aleación se siguen las siguientes operaciones principales (BREF, 2001a):

1. Manejo y almacenamiento de materias primas,
2. Carga del horno con o sin precalentamiento de chatarra,
3. Fusión de la chatarra en el EAF,
4. Evacuación de acero y escoria del EAF,
5. Metalurgia secundaria (ajustes mínimos),
6. Manejo de escoria,
7. Colada contínua.

Para aceros de alta aleación, la secuencia de operaciones es más compleja y particular para el tipo de producto final deseado. Adicionalmente a los pasos ya mencionados, la metalurgia secundaria incluye (BREF, 2001a):

1. Desulfuración,
2. Desgasado (eliminación de nitrógeno e hidrógeno),
3. Descarburación, con argón y oxígeno (AOD) o con vacío y oxígeno (VOD).

Manejo y almacenamiento de materias primas

Las áreas de almacenamiento de chatarra se localizan por lo general, a cielo abierto, en patios, muchas veces sin pavimentar, lo que lleva a emisiones de contaminantes al suelo, en general, las siderúrgicas (integradas) cuentan con almacenes cubiertos y pavimentados en donde de forma ordenada se clasifica y guarda la chatarra. Dependiendo del clima y de condiciones particulares de la chatarra, puede haber emisiones de compuestos orgánicos volátiles. En algunos casos, lidiar con la

radioactividad emitida por la chatarra es un asunto de importancia (BREF, 2001a).

La chatarra a utilizar en una siderúrgica es inspeccionada, clasificada y seleccionada para evitar el riesgo de incluir materiales peligrosos o contaminantes para el proceso. La chatarra generada en la instalación puede ser cortada en piezas manejables usando antorchas de oxígeno. La chatarra se carga en canastas o en bahías de carga dentro del área del EAF. En algunos casos la chatarra se precalienta (BREF, 2001a).

Otras materias primas, insumos (aleantes, cal, carbón, deoxidantes) y refractarios se guardan bajo techo. Después de la entrega, el manejo se minimiza para evitar la generación de polvos y cuando es necesario, se instalan equipos de extracción de polvos. Los materiales muy finos, se pueden almacenar en silos (la cal debe de mantenerse seca) y manejados neumáticamente o en bolsas selladas.

Precalentamiento de la chatarra

Desde hace algunas décadas, se tiene la práctica de precalentar la chatarra con un sistema que utiliza gas de reciclo (por ejemplo del EAF o de algún otro proceso) para recuperar energía. Actualmente se tienen sistemas de precalentamiento, como los de hornos de columna el proceso “Consteel” que han probado ser exitosos para esta tarea y aprovechar mejor la energía. Actualmente hay más de 20 hornos de columna (varios tipos) en el mundo para este fin, 8 en Europa.

El precalentamiento de la chatarra puede generar emisiones de CO_2, compuestos aromáticos organohalogenados como las dibenzo-p-dioxinas policloradas y furanos, clorobencenos (1,2-DCB, 1,4-DCB, MCB), bifenilos policlorados y compuestos aromáticos poli cíclicos y otros productos de combustión parcial como el formaldehido (CH_2O) y el CO si la chatarra está contaminada con pinturas, plásticos, lubricantes y otros compuestos orgánicos. Estas emisiones pueden minimizarse con sistemas de poscombustión integrados al horno con quemadores adicionales de oxígeno. Sistemas actuales aprovechan el calor de poscombustión de gases para precalentar la carga del horno. Los sistemas de poscombustión no se diseñan igual para todas las corrientes de gases, habiendo diferencias claras para gases de horno de precalentamiento y otros. El consumo de energía de estos sistemas es considerable (BREF, 2001a).

Carga

La chatarra es usualmente cargada en carros junto con cal y dolomita que se usa como escoriante, carbón en grano grueso (propiamente en terrones) también se carga, lo que aumenta las emisiones de BTX (benceno, tolueno y xilenos). Los electrodos del horno se levantan a la posición más alta, el techo del horno se desplaza para permitir la carga. Por lo general se vierte entre el 50 a 60% del material, luego se cierra el techo del horno y los electrodos se bajan a la chatarra. Entre 20 y 30mm por arriba de la carga (chatarra) se genera el arco eléctrico. Después de que la primera carga se funde, el resto se adiciona, en 1 o dos porciones

más (BREF, 2001a).

Los hornos de columna para precalentamiento se integran para que descarguen el material directamente al EAF, en el proceso Consteel la chatarra es alimentada de manera constante por un transportador horizontal aunque este sistema no se le considera (en la Unión Europea) una técnica probada (BREF, 2001a).

Fusión

Durante el periodo inicial de la fusión, la energía aplicada se mantiene a niveles bajos para evitar el daño a las paredes y techo del horno por la radiación, mientras que se les permite a los electrodos estar en contacto con la chatarra. Una vez que los arcos han sido "cubiertos" por la chatarra, se incrementa la energía para completar la fusión. Actualmente se utilizan lanzas de oxígeno y/o quemadores con oxi combustible, sobre todo al inicio de la fusión. Se utiliza gas natural y otros combustibles derivados del petróleo (combustóleos adecuados). Posteriormente se adiciona oxígeno a la mezcla mediante inyectores en la pared o en el fondo del EAF. (BREF, 2001a).

El uso de oxígeno en los EAF se empezó a utilizar desde hace 40 años y cada vez es más común por razones de proceso (metalúrgicas) y para incrementar la productividad. La disponibilidad de este insumo en grandes cantidades tiene que ver con este hecho, las siderúrgicas integradas cuentan con plantas criogénicas de destilación de aire que lo hace disponible a un costo razonable y sin depender de otros (BREF, 2001a).

El oxígeno se utiliza principalmente para la descarburación del material fundido y para remover elementos no deseados como P, Mn, Si y S. Adicionalmente, reacciona con hidrocarburos generando energía (reacciones exotérmicas). La inyección de oxígeno aumenta marcadamente la emisión de gases y humos. El CO y CO_2, polvos finos de óxido de hierro y otros están presentes. La poscombustión reduce el contenido de CO a menos del 0.5% en volumen (BREF, 2001a).

Se usa argón y otros gases inertes para mejorar homogenizar la composición y temperatura de la mezcla (se inyectan). El equilibrio entre el metal fundido y la escoria se mejora mucho también con esta técnica (BREF, 2001a).

Evacuación de acero y escoria del EAF

En siderúrgicas sin una unidad o sección separada para la metalurgia secundaria, se adicionan los aleantes durante el vertido, éstas incrementan considerablemente la emisión de humos. La escoria se remueve durante el calentamiento y la inyección de oxígeno o al final de estos (más común) justo antes del vertido. El horno se inclina hacia tras, hacia la puerta de escoria y ésta corre por un canal hacia un recipiente en la base (en el suelo), durante esta operación se genera polvo y humos. En sistemas más actuales, el metal líquido sale por la base del EAF permitiendo que el metal fundido, que sale primero, sea separado más eficientemente de la escoria que sale

después (BREF, 2001a).

Metalurgia secundaria

Básicamente son el mismo tipo de operaciones descritas para la vía de hacer acero del BOF, siendo el uso de vacío igual de importante, en esta etapa del proceso, las técnicas y procesos de metalurgia secundaria se aplican de acuerdo al producto final deseado y características del metal fundido entregado (por el EAF o BOF) (BREF, 2001a).

Manejo de escoria

Éste fue descrito previamente, aunque la técnica aplicada puede variar de una instalación a otra o incluso del manejo de la escoria de un horno a otro dentro de una misma siderúrgica. Por lo general se emiten humos y humos al enfriarla y moverla (BREF, 2001a).

Colada continúa

Estos sistemas son los mismos en general para el manejo de acero proveniente del BOF o del EAF, así como el resto del proceso de elaboración de productos de acero.

Un balance de materia da una idea más clara de lo que se consume y genera en el proceso de elaboración de acero vía EAF, mismo que se muestra en el recuadro siguiente. (Nota: Los recuadros 14.1, 14.2 y 14.3 corresponden a uno solo del original que se partió por su tamaño para colocarlo en el presente trabajo. La información corresponde a diversas instalaciones que utilizan la vía descrita anteriormente, localizadas en estados miembros de la Unión Europea) (BREF, 2001a).

Recuadro 14.1. Intervalos de consumos de materias primas típicas de la elaboración de acero vía EAF (BREF, 2001a)

Materias primas	**Cantidad en kg/ton de acero líquido[3]**
Chatarra	1,080 a 1,1130
Cal	30 a 80
Carbón	13 a 15
Grafito (electrodos)	1.5 a 4.5
Refractario	1.9 a 25.1 (promedio 8.1)
Metal líquido caliente	
Hierro reducido directamente (DRI)	
arrabio	

Nota 1: El uso de metal caliente líquido es en casos muy especiales (alrededor de 275kg/ton de acero líquido), cuando es el caso, la cantidad de chatarra disminuye
Nota 2: También es posible utilizar arrabio y hierro reducido directamente

El consumo de energía (total), electricidad, oxígeno y agua se muestra en el

recuadro siguiente.

Recuadro 14.2. Intervalos de consumos de energía, oxígeno, vapor, aire comprimido y agua en un alto horno (BREF, 2001a)

Concepto	Unidad[3]	Valor
Energía total	MJ/ton de acero líquido	2,300 a 2,700
Electricidad	MJ/ton de acero líquido	1,250 a 1,800
Oxígeno	m^3/ton de acero líquido	24 a 47
Agua	m^3/ton de acero líquido	Muy poca (ciclo cerrado)

Nota 3: Este acero líquido es el que forma parte de productos como planchones, tochos, etc.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA ELABORACIÓN DE ACERO VÍA HORNO DE ARCO ELÉCTRICO

El principal impacto ambiental de esta vía de elaboración de acero son las emisiones de gases, partículas a la atmosfera y la generación de escoria, los cuales se pueden ver más fácilmente en el siguiente recuadro con intervalos de valores encontrados en estudios distintos de hornos de arco eléctrico en estados miembros de la Unión Europea).

Recuadro 14.3. Intervalos de composición de emisiones de gases durante la elaboración de acero, vía EAF, estas no incluyen la combustión del gas de EAF, (BREF, 2001a)

Salida	Unidad	Valor
Polvos	g/ton de acero líquido	1 a 780[4]
Hg	mg/ton de acero líquido	6 a 4,470[5]
Pb	mg/ton de acero líquido	16 a 3,600[6]
Cr	mg/ton de acero líquido	8 a 2,500[6]
Ni	mg/ton de acero líquido	1 a 1,400[6]
Zn	mg/ton de acero líquido	280 a 45,600[6]
Cd	mg/ton de acero líquido	<1 a 72[6]
Cu	mg/ton de acero líquido	<1 a 460[6]
HF	mg/ton de acero líquido	<700 a 4,000[6]
HCl	mg/ton de acero líquido	800 a 9600[6]
SO_2	g/ton de acero líquido	24 a 130[6]
NOx	g/ton de acero líquido	120 a 240[6]
CO	g/ton de acero líquido	740 a 3,900[6]
Compuestos orgánicos totales	gC/ton de acero líquido	16 a 130[6]
Benceno	mg/ton de acero líquido	170 a 4,400[6]
Clorobencenos	mg/ton de acero líquido	3 a 37[6]
Compuestos aromáticos poli cíclicos	mg/ton de acero líquido	3.5 a 71[7]
Bifenilos policlorados	mg/ton de acero líquido	1.5 a 4.5[7]
Dioxinas y furanos[8]	µg I-TEQ/ton de acero líquido	0.07 a 9[6]

Nota 3: El cálculo se hizo tomando como base 8,000Nm3/ton de acero líquido pero en la práctica se pueden tener flujos desde 6,000 a 16,000 Nm^3/ton de acero líquido, lo que se tiene que considerar si se quieren usar los datos como referencia o como factor de emisión. (TWG for I&S., 1998).

Nota 4: De acuerdo con el estudio realizado (Roederer, C. Gourtsoyannis, L., 1996), el promedio y la desviación estándar de emisiones de polvos (primarias y secundarias) de 38 plantas es 124 más menos 166g/ton de acero líquido, las plantas con filtros de bolsas bien diseñaos llegan a niveles de emisión de <20g de polvo por tonelada de acero liquido, la emisión de metales pesados esta directamente correlacionada con el contenido de partículas en el gas residual.

Nota 5: Las emisiones de Hg varían mucho de una carga a otra y de una siderúrgica a otra (se tomaron datos de plantas en Alemania, Dinamarca y Suiza).

Nota 6: Los datos provienen de diferentes plantas de países de la unión europea, algunos datos son de estudios diferentes, consultados por el grupo técnico de trabajo que dio apoyo a la elaboración de los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles en la industria siderúrgica.
Nota 7: Suma según EPA 16.
Nota 8: Las Naciones Unidas proponen un factor de emisión de 0.1µg I-TEQ/ton de acero líquido, usando chatarra muy limpia y/o hierro virgen con hornos con sistemas de control de emisiones y horno de diseño de bajas emisiones, 3µg I-TEQ/ton de acero líquido se usa chatarra limpia, con poscombustión y filtros de tela y hasta 10µg I-TEQ/ton de acero líquido si se usa chatarra sucia con precalentamiento y controles limitados (PNUMA, 2005).

En los polvos capturados también puede haber dioxinas y furanos, se estima que la presencia de dioxinas y furanos en ellos es de 1.5 si se usa chatarra muy limpia o hierro virgen en hornos de diseño de bajas emisiones y 15µg I-TEQ/ton de acero líquido 15µg I-TEQ/ton de acero líquido si se usa chatarra (limpia o sucia) (PNUMA, 2005).

La generación de residuos sólidos y subproductos de la elaboración de acero vía BOF se resumen en el recuadro siguiente:

Recuadro 15. Resumen de residuos sólidos o subproductos generados a partir de la elaboración de acero vía EAF (BREF, 2001a)

Residuo o subproducto sólido	Cantidad producida kg/ton de acero líquido (aceros al carbón y de baja aleación)	Cantidad producida kg/ton de acero líquido (aceros de alta aleación)
Escoria del EAF	100 a 150	100 a 135
Escoria de metalurgia secundaria	10 a 30	30 a 40
Escoria de metalurgia secundaria (desgasado con argón y oxígeno)		Hasta 160
Polvos colectados	10 a 20	
Ladrillos refractarios	2 a 8	2 a 8
Ruido (dB)	90 a 125	90 a 125

En los residuos sólidos generados puede haber residuos de contaminantes emitidos al aire, particularmente de dioxinas y furanos, a partir de la revisión de diversos estudios hechos en Europa y los Estados Unidos principalmente, las Naciones Unidas dan como factor de emisión 1.5µg I-TEQ/ton de acero líquido producido si se usa chatarra muy limpia o hierro virgen y 15 µg I-TEQ/ton de acero líquido si se usa chatarra (limpia o sucia). Para mayor detalle se sugiere consultar la fuente (PNUMA, 2005).

Emisiones de agua (BREF, 2001a)

Las emisiones de agua de desecho son las siguientes:

1. Escorrentías del patio de chatarra,
2. Agua del lavado de gases.

Escorrentías del patio de chatarra

Si los patios de chatarra son al aire libre y no están pavimentados, el agua que escurre acarrea aceites, polvos y restos de materiales presentes en ella, no se

cuenta con mayor detalle de este tipo de aguas (BREF, 2001a).

Agua del lavado de gases

Es el agua proveniente de lavadores de gases, probablemente con contaminantes similares a los emitidos al aire, no se cuenta con información detallada sobre su composición, éstas se envían a la planta de tratamiento de aguas y en algunas plantas se reciclan (BREF, 2001a).

Agua de la colada continúa

El agua utilizada para el enfriamiento directo de la pieza sin fin producida, ésta contiene residuos sólidos (1 a 3g por litro) y restos de aceites y grasas usados en las maquinas como lubricantes. Esta agua se trata junto con otras corrientes en la planta de tratamiento de aguas de la siderúrgica (BREF, 2001a).

La **Contaminación del suelo** ocurre cuando se tienen áreas de chatarra y de escorias sin pavimentar y/o cuando las aguas con contaminantes no son adecuadamente encausadas, en instalaciones actuales se ha puesto especial cuidado para evitar que esto pase ya que pueden acabar en el suelo metales pesados y otros elementos y compuestos que son sumamente agresivos con la salud humana y el medio ambiente en general (BREF, 2001a).

REDUCCIÓN DIRECTA DE HIERRO

EL concepto de reducción directa del hierro se desarrollo hace poco más de 55 años pero las primeras plantas comerciales se construyeron a finales de los años 1960. Dado que el proceso requiere (generalmente) de un abastecimiento barato de gas natural, estas plantas se localizan en regiones con fácil acceso a este recurso. Actualmente la reducción directa no se ha expandido de manera importante en el mundo, la masa total de éste es un poco mayor al 4.4% de la de arrabio en el mundo aunque se espera que se incremente con mayor rapidez en el futuro dada la tendencia actual de la industria de ahorrar energía y ser más eficiente (en todo lo posible) (BREF, 2001a).

LA reducción directa involucra el cambio de esto de oxidación del hierro contenido en la mena, transformándose en hierro metálico en estado sólido. La temperatura del proceso es menor a 1,000ºC y el producto se le conoce como DRI (Direct Reduced Iron). Éste tiene un contenido de metal (hierro principalmente) igual o mayor al 92% y un contenido de carbón menor al 2%. El DRI se utiliza como carga para hornos de arco eléctrico, si es necesario almacenar o transportarlo, se funde en briquetas de alto contenido de hierro, internacionalmente se conocen como HBI (Hot Briquetted Iron). Un inconveniente del DRI es que representa un riesgo de fuego mayor que otras materias primas (BREF, 2001a).

Varios métodos se han utilizado en los pasados 50 años para producir hierro directamente reducido, en la práctica industrial, se tienen 3 principales procesos

operativos que son: MIDREX, HyL (I, II y III) y el FIOR. Muy recientemente se han desarrollado otros como el FASMET, IRON CARBIDE, CIRCORED, INMETCO y FINMET. Aproximadamente 92% del hierro directamente reducido se produce utilizando gas natural como combustible (y agente reductor), en algunos lugares, se utiliza carbón. Como carga se puede usar mena, terrones (de mena) y/o pellets de mineral de hierro para procesos con un horno de columna (shaft) como en procesos MIDREX y los HyL, finos y concentrados se utilizan en procesos de lecho fluidizado como el CIRCORED, FINMET, IRON CARBIDE, o en hornos de hogar rotatorio como en los procesos FASTMET e INMETCO (BREF, 2001a).

Una alternativa al uso del hierro directamente reducido es el carburo de hierro (Fe_3C). Éste es producido de forma similar al DRI antes descrito, pero el producto contiene generalmente 90% en peso de Fe_3C. El contenido de carbón es relativamente alto (6% en peso aproximadamente), lo que provee de suficiente energía para reducir el consumo de energía eléctrica en el EAF de forma apreciable. El carburo de hierro se puede utilizar en las mismas aplicaciones que el hierro directamente reducido. La primera planta comercial de carburo de hierro se comisionó en Trinidad en 1995 con una capacidad de 300,000 toneladas métricas por año (BREF, 2001a).

Se utiliza el hierro directamente reducido cuando se cuenta con las siguientes condiciones:

1. Cuando no se cuenta con chatarra de buena calidad, para poder cumplir con las especificaciones del producto,
2. En pequeñas siderúrgicas en las que, debido a la demanda, los altos hornos son demasiado grandes,
3. En situaciones en las cuales no se tenga fácil acceso a la chatarra o ésta sea muy cara,
4. En siderúrgicas medianas o grandes que necesitan incrementar su producción de acero líquido total.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA REDUCCIÓN DIRECTA DE HIERRO

El mayor beneficio de estos procesos, comparados con un alto horno, es que se utiliza gas natural (o carbón o coque en algunas plantas) como combustible, por lo que la planta coquizadora se hace innecesaria, reduciendo significativamente las emisiones contaminantes. El impacto per ce de estos procesos es muy limitado. Las emisiones de partículas son muy escasas y fácilmente colectadas. La necesidad de agua es baja y por lo general se recicla totalmente, además, el proceso de reducción basado en metano produce mucho menos CO_2 que el basado en carbono (Nagai, 1995).

Sin embargo, el hierro directamente reducido contiene algo de ganga (entre el 3 y 6%) lo que lleva a elevar el consumo de energía eléctrica en el EAF, no se cuenta con detalles mayores de emisiones (Nagai, 1995).

REDUCCIÓN (DEL HIERRO) DURANTE LA FUSIÓN Y SU IMPACTO AMBIENTAL

El producto generado vía SR (smelting reduction) es arrabio y en algunos casos, acero líquido. Más que en el proceso de reducción directa, el de reducción en fusión se puede considerar como un competidor directo de las formas tradicionales de hacer acero (Alto horno con Convertidor de Oxígeno y/o EAF). Éste tiene ventajas sobre los procesos que incluyen altos hornos, lo que puede convertirlo, en el futuro en el proceso predominante en el mundo para producir arrabio. Las siguientes ventajas son las más importantes (BREF, 2001a):

1. Unidades más pequeñas, lo que permite mayor flexibilidad en la producción,
2. Menores restricciones en las materias primas utilizadas,
3. Utiliza carbón como combustible sin necesidad de una planta de coque,
4. Menor inversión requerida.

Las principales desventajas son (BREF, 2001a):

1. No se puede utilizar menas muy finas,
2. La demanda de energía y las emisiones de CO_2 son mayores comparadas con la vías de hacer acero que incluyen altos hornos,
3. La economía del proceso es muy dependiente del uso de la energía que se recupera del proceso (gas de SF).

Actualmente hay varios procesos de SR en desarrollo, solo uno es operativo en escala comercial, el “COREX”. Éste varía en el número de reactores, la cantidad de gas (calorífico) generado, la alimentación de la mena (pellets, terrones o finos).

El proceso COREX tiene dos etapas principales: En la primera, la mena de hierro se reduce para formar “hierro esponja” (sponge iron) en un horno de columna utilizando gas como agente reductor. En la segunda etapa, el hierro reducido se funde en un recipiente de fundición y gasificación. EL gas usado (CO y H_2) se genera por gasificación de carbón por medio de oxígeno, formando una cama fija/fluidizada en el recipiente de fundición y gasificación. La combustión parcial del carbón genera la energía suficiente para fundir el material abundante en hierro (ya reducido). El hierro líquido y la escoria son descargadas por el fondo por el procedimiento convencional, similar al descrito para el alto horno (BREF, 2001a).

Debido a las dos etapas, bien diferenciadas, este proceso tiene una gran flexibilidad y es posible utilizar una gran variedad de carbones. El proceso está diseñado para desempeñarse a una presión elevada, hasta 5bar. La carga de la alimentación se hace por medio de un sistema cerrado (BREF, 2001a).

El gas utilizado para reducir el hierro contiene entre 65 a 70% de CO, 20 a 25% de H_2 y 2 a 4% de CO_2.Después de dejar el fundidor/gasificador, la mezcla caliente se mezcla con gas de enfriamiento para ajustar la temperatura a 850ºC, luego es llevado ciclones calientes para ser limpiado y se alimenta al horno de columna para que sirva como agente reductor. Cuando el gas abandona el horno de columna, aun tiene un

alto poder calorífico, que se puede aprovechar para exportarse como subproducto o si es posible para generar electricidad y venderla. El poder calorífico del gas se estima en 7.5MJ/Nm^3 si se utiliza carbón típico (28.5 de materia volátil), si se usan otros tipos de carbón, este valor puede variar. Para mostrar más claramente este proceso, se muestra el siguiente recuadro (BREF, 2001a).

Recuadro 16. Consumos, emisiones y subproductos del proceso COREX, obtenidas de una planta en Pretoria, África del Sur, (Kreulitsch, 1994) en (BREF, 2001a)

	Unidad	**Usando mena en terrones**	**Usando pellets**
Capacidad de fundición	ton AL/h	45	53
Consumo de carbón	kg/ton de AL	1,080	1,000
Consumo de carbón fijo	kg/ton de AL	615	570
Consumo de O_2	Nm^3/ton de AL	540	500
Escoria producida	kg/ton de AL	450	300
Gas de SF	Nm^3/ton de AL	1,750	1,710
Emisión de polvos	g/ton de AL	39 a 139	39 a 139
Emisión de SO_2	g/ton de AL	26 a 333	26 a 333
Emisión de NOx	g/ton de AL	21 a 33	21 a 33
Consumo de energía	GJ/ton de AL	17	17

LAMINACIÓN EN CALIENTE

Una vez que el acero se ha colado y conformado el planchón, tocho, billets y/o lingotes, la pieza se somete a un proceso de laminado en caliente en donde su tamaño, forma y propiedades metalúrgicas del material se modifican al comprimirlo a una temperatura entre 1,050 y 1,330ºC entre rodillos movidos por un motor. La alimentación del material varía según la ruta de proceso existente y el producto final a elaborar (BREF, 2001b).

PRINCIPALES MATERIAS PRIMAS PARA LA LAMINACIÓN EN CALIENTE

Los **lingotes colados** de sección transversal cuadrada (generalmente son de esa forma), se usan para elaborar planchones y tochos en trenes de laminación y desbastado de tochos. Los planchones (slabs) y tochos (blooms) son, a su vez, procesados posteriormente para dar origen a otras planchas, placas y perfiles en otros trenes de laminación. Actualmente la colada continua hace obsoleto la fundición en lingotes ya que ésta hace posible pasar a los planchones y tochos de forma directa, únicamente se recurre a los lingotes para algunos productos especiales (perfiles pesados, placas pesadas) (BREF, 2001b).

Los **planchones**, por lo regular de 400 a 250mm de ancho y de 40 a 50mm de grosor son producidos actualmente por sistemas de colada continua, es un producto intermedio que sirve de base para elaborar placas de distintas formas (productos planos) (BREF, 2001b).

Los **billets** (conocidos en España cono palanquillas (BREF, 2006)), son placas de forma cuadrada o rectangular con secciones transversales de 2,500mm^2 a 14,000mm^2 (50X50 a 120X120mm) y los **tochos**, cuadrados o rectangulares con

secciones transversales desde 14,000mm^2 hasta 100,000mm^2 (120X120 a 250X400mm), son hechos en colada continua y utilizados generalmente para laminar productos alargados (BREF, 2001b).

Los **perfiles en bruto** (beam blanks), de 170X240mm hasta 500X1120mm se hacen en moldeo continuo de precisión, con una forma cercana a la del producto final, por lo regular se utilizan de base para hacer productos alargados, (BREF, 2001b).

Los productos que se obtienen son básicamente planos y alargados, los tubos se consideran dentro de la categoría de alargados. En la siguiente figura se muestra un resumen de los diversos productos laminados en caliente más comunes hoy en día.

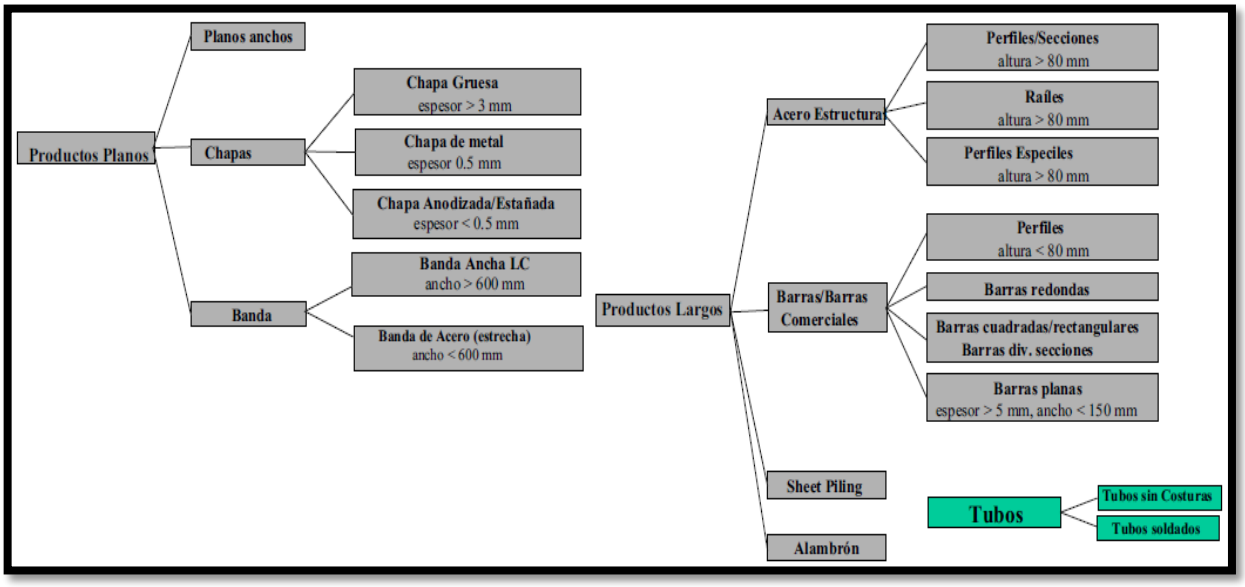


Figura 15. Productos laminados en caliente elaborados hoy en día en la industria siderúrgica, modificado de (BREF, 2006)

PRINCIPALES PROCESOS DE LAMINACIÓN EN CALIENTE

Los principales procesos de laminación en caliente son diversos, variando según el tipo de producto (intermedio) a elaborar. En general se tienen los siguientes tipos de trenes de laminación en caliente. (BREF, 2001b).

1. Desbastadores de tochos (bloomings) y laminadores,
2. Placa de pequeño calibre (strips),
3. Chapa (heavy plate),
4. Barras y alambrones,
5. Perfiles,
6. Tubos (sin costuras, soldados).

Los **trenes desbastadores de tochos y laminadores** (blooming/Slabing Mills) trabajan con lingotes, transformándolos en tochos y planchón. La diferencia principal entre los “bloomings” y las laminadoras de planchón es que las últimas tienen una

mayor altura de los rodillos superiores que las primeras. Como ya se ha mencionado, los sistemas de colada continua han disminuido mucho la necesidad del lingote como producto intermedio.

Los **trenes de laminado de "bandas"** (Hot strip mills) sirven para la producción de placas de pequeño grosor ("strips") que van desde 1.2 hasta 20mm partiendo de planchones de acero previamente elaborados (BREF, 2006).

Los **trenes de laminado de chapa** (Plate mills), sirven para producir placas gruesas, con un espesor de entre 5 y 380mm, aunque en instalaciones especiales se han obtenido grosores de hasta 5,200mm, estos productos pueden necesitar de tratamientos térmicos y físicos especiales. Los productos con varias capas, conocidos como "chapeados" (clads), requieren, al menos de una doble laminación en caliente, por lo general, a la placa de acero al carbón (material principal o sustrato), se le adhiere de forma permanente, una capa de material resistente a la corrosión. Los trenes de laminado pueden incluir los de chapa y los de banda, según se requiera. El control de temperatura y el dimensionamiento de la pieza requieren de mayor fineza para lograr las propiedades buscadas (BREF, 2001b).

Los **trenes de laminación de barras y alambrones** forman productos de secciones relativamente pequeñas, fabricados en forma de bobina o recta. Se utilizan rodillos perfilados con el fin de dar al material (generalmente billets) la forma final que se busca. Los alambrones tienen secciones generalmente circulares con diámetros de 5 a 14mm. Este producto se puede procesar posteriormente en trefilado o laminación en frio. Otras formas y espesores también se pueden fabricar aunque son menos comunes en el mercado (BREF, 2001b).

Las barras incluyen productos comerciales de acero con secciones transversales redondas, cuadradas, hexagonales, octogonales, en forma de "L", en forma de "I" y barras de refuerzo para hormigón con secciones redondas de 6 a 40mm de diámetro, con nervaduras en su superficie (BREF, 2001b).

Los **trenes de laminación de perfiles**, que sirven para hacer piezas con diversas formas para diferentes aplicaciones, estos trenes cuentan con molinos de desbaste, intermedios y de acabado, como la mayoría. El control de la geometría de la pieza es sumamente importante ya que esta característica de la pieza es la que define la forma en que se elabora y se usa, actualmente se utiliza tecnología de láser y elementos radioactivos para una mejor medición de dimensiones (BREF, 2006).

Los diseños de estos trenes de laminación varían enormemente según la tecnología disponible y la forma final de la pieza, actualmente se utiliza cada vez más, perfiles en bruto (beam blanks) hechos con moldeo de precisión para aumentar la productividad y reducir el consumo de energía (BREF, 2001b).

Cuando es posible, algunas empresas transfieren la pieza que sale de la máquina de colada continua (con o sin moldeo de precisión), directamente al horno de recalentado del tren de laminación, logrando un ahorro de energía considerable, esto

no siempre es posible por cuestiones de logística y de esquemas de producción variables. (La forma tradicional de hacer la pieza, enfriarla, clasificarla y guardarla en un almacén hasta que es requerida por el proceso de laminación) (BREF, 2001b).

Los **trenes de laminación de tubos** se dividen en dos principalmente, que son los tubos sin costuras (seamless) que incluyen etapas como el calentamiento del material, perforación, alargamiento y estirado, laminación final y tratamiento térmico. Utilizando trenes de mandriles, tapones, de banco para estirado y Pilgeer (BREF, 2006).

Los **tubos soldados** se elaboran a partir de placas delgadas o a partir de bandas de acero laminadas en caliente o en frio y menos frecuente, de chapas laminadas en caliente (algunas muy gruesas). La secuencia de elaboración incluye el curvado de la pieza hasta formar el tubo abierto, el cierre de éste se hace mediante una técnica de soldadura, las más comunes son la de presión y la de resistencia-presión (BREF, 2001b).

En la soldadura por presión (Fretz-Moon), se calienta el material en un horno de túnel. Los bordes de éste se calientan a una mayor temperatura con quemadores adicionales, el tubo se forma al curvear el material y la costura se cierra al comprimir los bordes calientes, uno contra el otro hasta lograr la unión (BREF, 2001b).

En la soldadura por resistencia-presión, la energía requerida para la unión se genera al aplicar una corriente alterna de alta frecuencia, mediante conducción o inducción. Posteriormente se aplican tratamientos térmicos para mejorar las propiedades de la costura (y del tubo en general), pudiendo ser en línea continua o a la pieza individualmente (piezas muy grandes). Esta técnica hace que los materiales de los bordes se fundan y mezclen entre sí, es utilizada para tuberías de diámetro mayor a 457.2mm (BREF, 2006). Más detalle sobre los tipos de soldadura se puede ver en la subsección de este documento “Soldadura”.

De forma general, todos los trenes de laminación en caliente citados anteriormente siguen las etapas que se describirán a continuación, las diferencias se encuentran en la conformación de las máquinas y el trabajo en detalle realizado por ellas para darle al producto las características deseadas.

Los principales procesos llevados a cabo en trenes de laminación en caliente constan de las siguientes etapas (BREF, 2006), (BREF, 2001b):

1. Acondicionamiento de la pieza,
2. Recalentamiento y tratamientos térmicos,
3. Descascarillado,
4. Laminación,
5. Acabado final.

RECTIFICACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DEL MATERIAL DE ENTRADA

Los planchones, tochos y billets generalmente tienen defectos en su superficie, que incluyen grietas, pliegues o costuras, por esta razón es necesario un tratamiento que asegure que la superficie tenga las características deseadas. Los tratamientos más comunes en la industria del acero para estos fines son los siguientes:

Desbarbado (scarfing)

Consiste en utilizar una llama de acetileno y una corriente de oxígeno para eliminar los defectos superficiales, ésta funde y oxida el acero al mismo tiempo que la corriente (separada) de oxígeno a alta presión erosiona (desprende) la escoria. Se puede hacer manualmente o de manera automática según el tamaño del lote, las piezas y los recursos de la empresa (BREF, 2001b).

En sistemas automatizados, la cascarilla que queda en la superficie del metal se lava con agua a presión, llevándosela a una fosa de donde se extrae posteriormente con imanes, el agua separada requiere tratamiento antes de recircularse, para controlar los polvos emitidos, por lo general se utilizan principiadores electrostáticos con base húmeda o seca (BREF, 2001b).

Desbaste (grinding)

Para el caso de los aceros de alta aleación, inoxidables y especiales, la técnica anterior no es adecuada, por lo que el desbaste es una opción, pudiendo ser manual o automatizado. En el caso del primero, éste se realiza con herramientas manuales propulsadas por motores, en cabinas con sistemas de extracción y filtros de partículas y gases, el trabajo se hace sobre mesas de rodillos que sirven para apoyar la pieza a trabajar, permitiendo el desplazamiento de ésta. La rueda de desbaste o muela está montada en un carro para permitir que se mueva a lo largo de la pieza (BREF, 2006).

Para el trabajo automatizado, se dispone la pieza en una línea de producción continua o en un área de trabajo en donde distintas máquinas, movidas por brazos o grúas hacen el trabajo, controlados y/o supervisados por el personal y/o por un programa (software). Cuando es necesario, los planchones se cortan al tamaño adecuado, por lo general se utilizan antorchas de oxigás para logar este fin (BREF, 2006).

RECALENTAMIENTO Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Para este tipo de laminación, el material (acero), alimentado al tren, se calienta a una temperatura de entre 1,050 a 1,330ºC procurando una adecuada distribución de la temperatura en toda la pieza.

Según el tipo de material en particular y el proceso de laminación a segur, el recalentado se lleva a cabo en diferentes tipos de horno, como los de hoyo (pit), de

empuje (pusher type), de barra caminante o balancín (walking beam), de solera rotatoria entre otros. Los combustibles utilizados son el gas natural, algún combustóleo o aceite de petróleo (destilados intermedios), gases generados en procesos siderúrgicos, como el gas de alto horno, de coque entre otros, según éste, serán las emisiones de gases de combustión correspondientes. Los hornos de laminado en caliente pueden ser continuos o por lotes, según las necesidades particulares de la planta (BREF, 2001b).

Los hornos por lotes o discontinuos se utilizan preferentemente para aceros y forjas. Uno de los más comunes de este tipo son los de **hoyo** (pit furnace), que se utiliza para recalentar lingotes, planchones y tochos. Consta de un de cámara que tiene en su interior un alineamiento o forro de ladrillos refractarios, en ella se coloca el material de manera vertical (lingotes) u horizontal (planchón) a través de placa móvil en la parte superior. La capacidad de estos hornos es de 50 a 170 toneladas, con una potencia de 9.5MW (térmica) capaz de calentar 10.7ton de acero por hora. Estos hornos son actualmente poco usados ya que los sistemas de colada continua los hace innecesarios (BREF, 2001b).

Otro tipo de horno por lotes es el de solera con carrito al hogar (bogie hearth furnace), en el que la carga se lleva a la cámara del horno mediante un carrito (un bogie). La cámara del horno está aislada mediante una puerta que se cierra para recalentar el material, una vez que se alcanza la temperatura deseada, ésta se abre y el carrito sale con el planchón, pieza moldeada o tocho (BREF, 2001b).

Los **hornos continuos** generalmente son grandes (mayores a 20MW térmicos) y se alimentan al mismo tiempo que éstos entregan la carga recalentada. En los hornos de empuje, el material es empujado al horno por el material que lo antecede o en los hornos de balancín, el material entra al horno mediante esta pieza (el balancín) (BREF, 2006).

DESCASCARILLADO (DESCALING)

Antes de que la pieza entre propiamente al laminado, es necesario eliminar la cascarilla generada durante el recalentado para evitar la contaminación de los rodillos con cascarilla impresa en ellos (la pasaran al resto del lote) (BREF, 2001b).

En el descascarillado mecanizado, la cascarilla se quiebra mediante unos rodillos que presionan la pieza ligeramente, luego se desprende mediante un chorro de algún fluido o “cepillada”, por lo general, este desecho no se reutiliza de nuevo. Actualmente, el método más utilizado consta del uso de rodillos para triturarla y un chorro de agua a alta presión (120 a 250bar, excepcionalmente hasta 600bar) para eliminarla (BREF, 2001b).

Para limpiar la superficie, la presión de impacto del chorro de agua es la que cuenta (no la presión de salida de las boquillas o la del sistema hidráulico). Para realizar esta tarea se aplican diferentes arreglos de equipos. Para el caso de productos alargados, se utilizan cabezales de descascarillado en forma de anillos y/o con cabezales

verticales i horizontales, muchas veces ajustables a la sección transversal de la pieza, logrando así un descascarilladlo homogéneo y eficiente de la superficie (BREF, 2001b).

LAMINADO

Esta etapa, a su vez, se divide en otras etapas que pueden variar según el producto final, de manera general se describirán a continuación.

Laminado tosco (roughing)

Es la primera reducción de gran proporción en el planchón (por lo general) para producir barras, bandas y perfiles. El tren de esta etapa de laminado consiste en uno o dos molinos horizontales que reducen el espesor, algunos sistemas incluyen también bordeadoras (ver adelante) situadas en una etapa posterior, cuando se tienen molinos horizontales reversibles, se utilizan bordeadoras antes y después de éstos (BREF, 2001b).

Laminado de bordeado (Edging)

Es la operación que se aplica, por lo regular en la fabricación de bandas y de chapas, los planchones producidos en la colada continua tienen dimensiones definidas. El ancho de éstos se reduce de acuerdo a la especificación del producto final, con una tolerancia mínima para reducir la generación de material de desecho (scrap), hacer eficiente el proceso y obtener un buen producto. Esta reducción se realiza, en muchos casos, en trenes verticales de laminación, también conocidos (en español) como “bordeadoras” (BREF, 2001b).

Laminación de chapa

Este proceso es similar al laminado tosco antes mencionado, los planchones se laminan en etapas, en los que se les estira, gira 90º mediante rodillos cónicos sobre una “mesa” especialmente adaptada, para luego unirse a la otra placa, algunos productos pueden requerir de un tratamiento térmico adicional (ver más adelante) (BREF, 2001b).

ACABADO

Es en sí, una etapa de laminado más fino que el primero pero muy importante para obtener el producto final. Diferentes productos tienen acabados distintos, los cuales se describen brevemente a continuación.

Tren de acabado para bandas

Este tren, por lo general consta de una serie de molinos dispuestos en forma consecutiva, el espesor es menor a la salida de cada etapa. El número de molinos (o cajas) depende del espesor inicial y tipo de material del planchón original así como de

las especificaciones de la pieza final (BREF, 2001b).

Antes del tren de acabado, generalmente se tienen maquinas cortadoras o cizallas para cortar la pieza, evitando daños a los rodillos, evitando o reduciendo mucho la generación de material descartado (scrap) y haciendo la operación más segura.

Algunas empresas, tienen un sistema de descascarillado adicional (generalmente es a chorro de agua a presión) entre las maquinas cortadoras y los molinos, también, en algunas ocasiones, se tiene un molino vertical que sirve de guía (a la banda en formación) que además da pequeños ajustes en su ancho (BREF, 2001b).

Bobinadoras (tren de acabado de laminación)

Una vez que se tiene la banda formada en caliente, ésta se enrolla en una bobinadora que esta al término de la línea de laminado final, la banda caliente se lleva alrededor de un mandril expandible mediante rodillos especiales diseñados para enrollar (wrapper rollers). Después de unas 3 o 4 vueltas, estos rodillos se elevan y la banda recién formada se enrolla (bobina) alrededor del mandril, una vez que se termina la operación, el mandril se contrae y la bobina caliente todavía es transportada por un vagón portador hacia un almacén o una estación de confeccionamiento de flejes. Las bobinas pueden tener 2km o más de banda y hacerse a una velocidad de 20m/s o incluso más (BREF, 2001b).

Tren de acabado para el alambrón

Éste consta de bloques de laminación de hasta 10 juegos o pares de rodillos alternados horizontales con verticales, el material que se utiliza generalmente es acero templado o hierro colado, por lo que los rodillos están hechos de carburo para resistir el desgaste. Por lo regular se hacen calibres redondos y en menor proporción, ovales. Actualmente se llegan a velocidad de producción de 100m/s o un poco más (BREF, 2001b).

OTROS

Además de las etapas antes descritas, existen otros aspectos que intervienen en el laminado caliente que se mencionan por su importancia.

Transporte de piezas entre los trenes de laminación

Las mesas de rodillos dispuestas a lo largo de toda la operación de laminación en caliente sirven para este fin, consisten en cilindros metálicos macizos y/o huecos soportados por una transmisión individual o en grupos, propulsados por un sistema de engranes que los conecta con un motor, el que generalmente es eléctrico.

En algunas plantas, dado el volumen de producción, el tamaño (y peso) de las piezas y a cambios en el tren de laminación en caliente, la distancia entre el tren de laminado tosco y el de acabado no es suficiente para desacoplar ambos, por lo que se instalan

dispositivos de almacenamiento intermedio, sirviendo como “tanques de balance” absorbiendo los desajustes que se puedan producir por esta situación y permitiendo una operación continua en espacios reducidos (BREF, 2006).

Líneas de enfriamiento

Para tener un control adecuado de la temperatura en los trenes de laminado, se tienen “líneas” de enfriamiento que básicamente consisten en una serie de atomizadores, pantallas o flujos laminares de agua de enfriamiento, previamente acondicionada (BREF, 2001b).

Taller de rodillos

Los rodillos utilizados en el laminado caliente, son los instrumentos básicos de trabajo, éstos se deben de adecuar para cumplir con funciones específicas y bien definidas según el producto a elaborar. Esta tarea se realiza en una sección de la siderúrgica denominada así, en donde se aplican técnicas propias de un taller de mecanizado (BREF, 2001b).

En un taller de rodillos se incluye generalmente las siguientes áreas:

1. Zona de enfriamiento, en la que los rodillos se dejan al aire o son rociados con agua atomizada (de enfriamiento).
2. Zona de preparación en donde se desmontan y ajustan los amortiguadores, en algunos diseños esto se hace sin desarmarlos o desmontarlos.
3. Zona de limpieza que sirva para eliminar las incrustaciones y lubricantes que pudieran tener debido a su operación. Para lograrlo se recurre al vapor, uso de soluciones desengrasantes alcalinas y uso de solventes orgánicos.
4. Zona de mecanizado que tiene maquinas típicas de este tipo de talleres como tornos y desbastadoras que funcionan con un sistema de enfriamiento individual en las que el con impurezas se debe de tratar para separar de éste los lodos y las virutas generadas. (el líquido refrigera la zona y/o la pieza trabajada, arrojándose a presión al mismo tiempo que las maquinas hacen su trabajo en un punto determinado).

Circuitos de agua en trenes de laminación en caliente

Como ya se ha visto, a lo largo del proceso de laminación caliente y otros procesos, se utilizan grandes cantidades de agua para enfriar directamente a los productos, los rodillos, máquinas cortadoras, bobinadoras y mesas de transporte. Además, los motores eléctricos, los hornos de recalentado, los cuartos de control, los equipos de generación de energía, instrumentos de medición y control de procesos se refrigeran indirectamente dadas las temperaturas de trabajo. También se utiliza agua en el descascarillado y para el transporte y evacuación de la cascarilla. Esta agua, al estar en contacto con las máquinas y/o productos de acero, se contamina con óxidos de hierro en virutas y con restos de los aceites lubricantes que se usan en las máquinas.

Los sistemas más simples de alimentación de agua son los **abiertos** (sin recirculaciones), en ellos, el agua se toma de la fuente (la red, ríos, pozos, lagos, etc.) se hace fluir a través de la red de consumo y luego se regresa a la fuente original (o a algún otro cuerpo receptor). Actualmente, la exigencia ambiental hace que, al menos en la mayoría de los casos, las aguas de desecho contaminadas sean tratadas antes de su evacuación (BREF, 2006).

En los circuitos **semicerrados**, el agua se trata y reutiliza parcialmente, según la temperatura, los dispositivos de tratamiento de aguas son iguales a los de los sistemas abiertos aunque tal vez diferentes en el detalle. El agua de reciclo se mezcla con agua de repuesto antes de reingresar a la red.

En los sistemas **cerrados**, el agua se trata y no es evacuada, sino que se recicla de nuevo, solo reponiendo las pérdidas por evaporación y purga (3 a 5% aproximadamente), cuando se utilizan intercambiadores de calor el volumen de agua utilizada aumenta (BREF, 2001b).

Los sistemas que alientan el agua al proceso de laminación en caliente son, en general, muy complejos, en siderúrgicas integradas, esta red puede estar integrada a una mayor que maneja el agua de toda la instalación. Las diferencias y similitudes del agua utilizada en un proceso u otro, así como las características de la planta de tratamiento y acondicionamiento (de ser necesaria) determinan las características de dichos sistemas. En la siguiente figura se observa un ejemplo de un circuito de agua (BREF, 2001b).

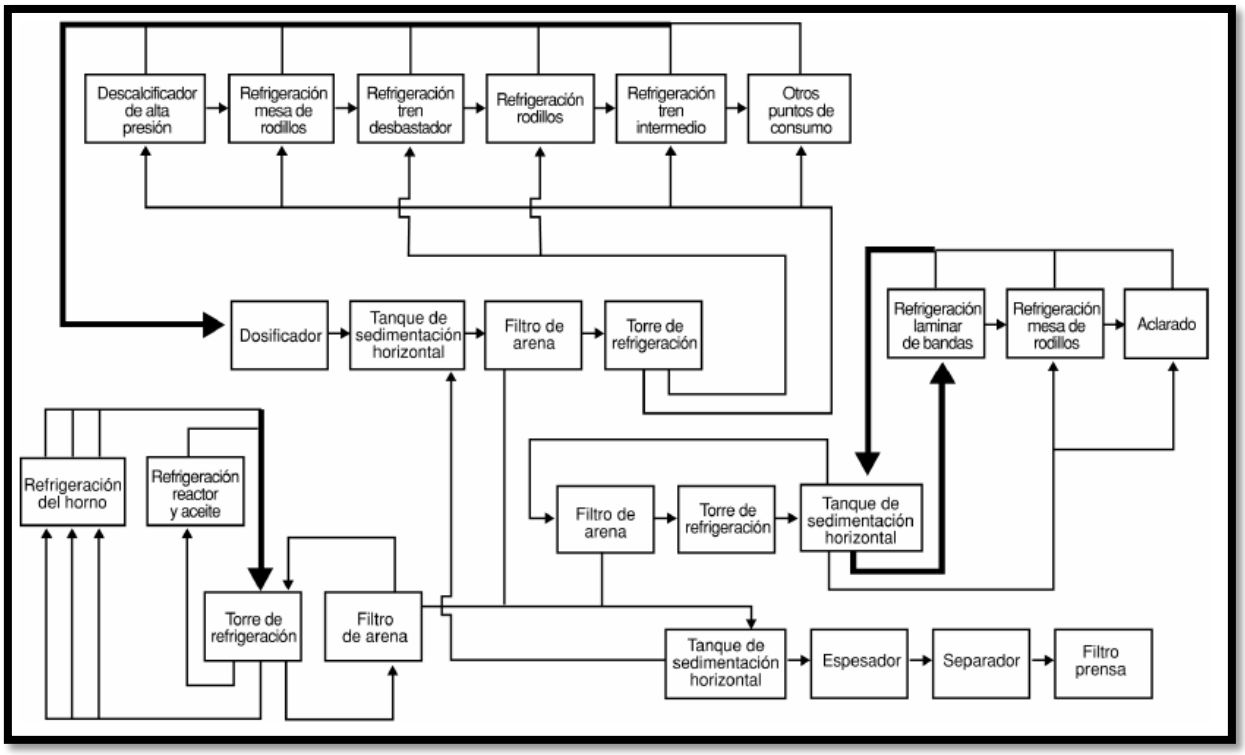


Figura 16. Ejemplo esquemático de un circuito de agua de una sección de

laminación en caliente de una siderúrgica, tomado de (BREF, 2006)

IMPACTO AMBIENTAL DE LA LAMINACIÓN EN CALIENTE

Dada la explicación del proceso de laminación anterior, se hace necesario, por la extensión del tema, hacer las divisiones de igual forma para poder abordar este tema. Los consumos y emisiones correspondientes a las diferentes etapas descritas se muestran a continuación.

EMISIONES ESPECÍFICAS DURANTE LA RECTIFICACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DEL MATERIAL DE ENTRADA

Los consumos varían de una empresa a otra, de un material a otro y de un espesor a otro, los consumos reportados en la Unión Europea como típicos son de $5m^3$ de O_2 y 25MJ de propano por tonelada de acero procesado para el desbardado automático. No se tienen datos sobre el consumo de agua y generación de agua residual ya que por lo general se trata y recicla a otros procesos (BREF, 2001b).

Durante el desbarbado se generan vapores corrosivos con una concentración elevada de partículas menores a una micra, la composición de este vapor, según las mediciones efectuadas en siderúrgicas de la unión europea es de aproximadamente $60mg/m^3$ de CO, $35mg/m^3$ de NOx y de 230 a $3,000mg/m^3$ de polvos (BREF, 2001b).

La concentración en el gas lavado de salida es de 5 a $115mg/m^3$, equivalente a 1 a 80g/ton, los polvos colectados en filtros van de 1.5 a 3.25kg/ton de acero procesado. (todas las unidades son por tonelada de acero procesado) (BREF, 2001b).

En el desbaste se generan polvos de 30 a $100mg/m^3$ de aire y en algunas instalaciones menos de $30mg/m^3$ para aceros de baja aleación, para aceros de lata aleación hasta $50mg/m^3$. La producción de cascarilla en general en el desbardado, desbaste y granallado es de 0.2 a 35kg/ton de acero procesado aunque hay procesos que generan menos de 0.2kg/ton (BREF, 2001b).

Los polvos generados por el desbardado contienen principalmente óxidos de hierro con trazas de otros elementos presentes en la aleación. Los factores de emisión existentes varían significativamente entre el descostrado automático (30 a 60g/ton de acero procesado) o manual (3g/ton de acero procesado). Las concentraciones de diferentes elementos varían principalmente por el material trabajado (aceros de baja aleación y alta aleación) (BREF, 2001b).

EMISIONES ESPECÍFICAS DURANTE EL RECALENTAMIENTO Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los gases de combustión emitidos dependen del combustible utilizado principalmente, las siderúrgicas integradas utilizan mezclas de gases recuperados (el gas de alto horno, el gas de BOF, de coque entre otros) y gas natural en hornos de recalentamiento continuo, por lo que es difícil tener factores de emisión (BREF, 2001b).

El consumo de energía varía de 1.1 a 2.2GJ/ton, la emisión de polvos va de 1 a 10g/ton correspondientes a 4 a 20mg/Nm^3, la emisión de NOx depende del combustible utilizado y del tipo de quemador, la emisión más representativa de siderúrgicas es de 80 a 360g/ton correspondientes a 200 a 700 mg/Nm^3, los quemadores convencionales producen de 80 a 360g/ton, los de bajos NOx de 150 a 500g/ton y los regenerativos de 1,000 a 4,000g/ton, las emisiones de SO_2 están entre 0.3 y 600g/ton que corresponden a 0.6 a 1,300mg/Nm^3 y son totalmente dependientes del azufre en el combustible, las emisiones de CO van de 5 a 850g/ton correspondientes a 100 a 170mg/Nm^3, los hidrocarburos totales emitidos (usando gas de AH y G.N.) están entre 0 y 6g/ton (de acero procesado) (BREF, 2006).

La cascarilla generada varía según el tipo recocido y este se ajusta en función del material y el tren de laminación siguiente, estando entre 0.5 y 47kg/ton de acero procesado (BREF, 2001b).

EMISIONES ESPECÍFICAS DURANTE EL DESCASCARILLADO

Este residuo se compone principalmente de óxidos de hierro como el FeO y el Fe_3O_4, con una composición exacta que varía aunque normalmente el contenido de hierro es cercano al 70% en masa sobre la base de material sin aceite y sin agua. También contienen alrededor de un 4.6% de hidrocarburos que va del 0.5 al 8.7%, si se tienen contenidos mayores se dificulta su reciclado a etapas anteriores (BOF, EAF etc.) (BREF, 2001b).

Los lodos generados en el descascarillado tiene de un 25 a un 65% de sólidos, 30 a 60% de agua y de un 2 a un 15% de aceite. La contaminación de la cascarilla con aceites, grasas y lubricantes depende del funcionamiento de las maquinas y su mantenimiento, además, las partículas muy pequeñas (menores a 63 micras) tienden a absorber más aceite y generar lodos más compactos que necesitan limpiarse antes de reciclar la cascarilla. El intervalo de generación de cascarilla sin aceite es de 12.7 a 16kg/ton y con aceite de 1.9 a 3.5kg/ton para la que si lo tiene (BREF, 2001b).

El agua residual del descacarillado inmediato después del recocido normalmente está libre de aceites, sin embargo la utilizada para este mismo fin pero dentro de un tren de laminación si lo tiene debido al contacto con equipos que lo portan, si el contenido de aceite es bajo, la cascarilla se separa por sedimentación y se reutiliza en el proceso (BREF, 2001b).

EMISIONES ESPECÍFICAS DURANTE LA LAMINACIÓN EN CALIENTE

La demanda de energía depende del diseño del equipo y del grado de deformación y temperatura de trabajo que se tenga, el consumo de agua depende del diseño del sistema y gestión del recurso/insumo, los circuitos cerrados tienen caudales de 11m/ton como máximo, mientras que los sistemas abiertos los tienen de 11 a 22m^3/ton. Las emisiones a la atmosfera incluyen polvos generados en los trenes de laminación y en la formación y manipulación de bobinas calientes. También hay

emisiones fugitivas de aceite de lubricación, ocurridas en los rodillos y otras partes de los equipos, las emisiones en general aumentan con la velocidad de laminación y con la superficie del producto a laminar. Todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

Las demandas de energía por lo general van de 72 a 140kWh/ton, el consumo de agua va de 1 a 15.5m^3/s, la emisión de partículas (óxidos y otros polvos) de 2 a 40g/ton que corresponden a 2 a 50mg/m^3, los polvos atrapados en filtros corresponden a 100 a 7,600g/ton, las emisiones fugitivas de aceite se consideran despreciables en sistemas actuales bien operados y con mantenimiento adecuado, las aguas residuales generadas van de 0.8 a 15.3m^3/ron (incluyen sólidos en suspensión y aceite), los subproductos metálicos como recortes, piezas rechazadas, escombros etc. generados van de 70 a 150kg/ton de acero procesado (BREF, 2001b).

Una parte de las grasas, aceites hidráulicos y lubricantes, necesarios para el funcionamiento adecuado de todos los equipos, acaban en el agua como residuos, a partir de ésta, se genera un total estimado de 300g/ton en el caso de productos planos y de 100 a 800g/ton en productos largos de hidrocarburos totales, emitidos a la atmósfera al mismo tiempo que el agua se evapora, por ejemplo, en superficies calientes. Todo en toneladas de acero procesado (BREF, 2001b).

PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LAMINACIÓN EN CALIENTE

La cantidad y tipo de agua a tratar depende del diseño de la planta de tratamiento, la cantidad total generada, las características de ésta y de las medidas o grado de tratamiento implementado.

El agua utilizada para la laminación en caliente llega a ser de hasta 22m^3/ton de acero procesado, si no se cuenta el agua de refrigeración o si se considera que esta se recicla totalmente, se tiene un influente de 11m^3/ton, el efluente generalmente tiene una concentración de SST de 20 a 1,065g/ton correspondientes a 5 a 100mg/L, una DQO de 22 a 65g/ton equivalente a 18 a 43mg/L, un contenido de hidrocarburos de 1 a 3g/ton que corresponde a 0.2 a 0mg/L, un pH de 7 a 8.5 y una temperatura de 11 a 30ºC (BREF, 2001b).

Se tienen además concentraciones en mg/L de Cu, Zn, Cd, Al, Pb, Cr, Cr^{+6}, Mn, Fe, Ni, Hg y cloro libre (BREF, 2006).

RUIDO EN LA LAMINACIÓN EN CALIENTE

Más que un aspecto ambiental, es uno de salud e higiene laboral, por lo niveles de ruido, es necesario tomar precauciones para proteger a los empleados cuando no es posible prevenirlo o reducirlo por otros medios (BREF, 2001b).

Las fuentes de ruido más importantes en la laminación en caliente están asociadas a la manipulación de productos, otras fuentes como el descascarillado a alta presión,

los ventiladores y sistemas de extracción de los hornos y operaciones de corte pueden llegar a ser importantes también. En una planta actual las emisiones son variables pero superan con factibilidad los 85dBA (BREF, 2001b).

ARRANQUE Y PARO DE OPERACIONES

Para este caso no representan un riesgo ambiental adicional, algunas instalaciones utilizan purgas de gas inerte en estas circunstancias para aumentar la seguridad de sus trabajadores en paros, arranques y accesos de mantenimiento (BREF, 2001b).

ADMINISTRACIÓN GENERAL DE LOS RESIDUOS GENERADOS

Además de los gases de combustión generados por los hornos de recalentado que dependen en buena medida del combustible que utilizan, la laminación en caliente genera varios tipos de emisiones y residuos sólidos que hay que tomar en cuenta (BREF, 2001b):

1. Residuos metálicos,
2. Cascarilla y viruta del desbardado,
3. Polvos del desbardado y de los molinos de laminación en sí,
4. Cascarilla de laminación (con residuos de aceite o sin ellos),
5. Lodos del tratamiento de agua,
6. Lodos del taller de rodillos,
7. Aceites y grasas lubricantes de desecho de equipos y máquinas.

Los residuos metálicos pueden incluir material rechazado (scrap), recortes de metal no útiles y otros de este tipo, por lo regular se reciclan a procesos anteriores (como al BOF o EAF).

La cascarilla, cuando tiene bajo o nulo contenido de aceites, se recicla, por lo general a la planta de sinterizado. Los lodos aceitosos con contenido de hierro se envían a un tratamiento previo al reciclado en la planta de sinterizado. Si es posible, la cascarilla se puede vender como subproducto a cementeras o a manejadoras (conocidas más coloquialmente solo como tratadoras aunque el tratamiento es una forma de manejo de residuos) de residuos que las procesan (básicamente a base de un tratamiento térmico) para obtener un producto rico en hierro de valor. Si el contenido de estos aceites (en el residuo) es mayor al 4.5%, no se necesita adicionar combustible (BREF, 2001b).

Los óxidos de hierro (polvos) capturados en los sistemas de eliminación de partículas (del aire) se reciclan a la planta de sinterizado sin problemas, además de que se considera como una disminución de pérdidas y ahorro de materia prima y energía (BREF, 2001b).

Los aceites y grasas lubricantes gastados por los equipos en operación son recogidos en diversos puntos del proceso y utilizados como combustibles alternativos o mezclados con otros residuos para hacer combustibles formulados en el alto horno

o en la planta coquizadora. Para tal uso, puede necesitarse un tratamiento previo para eliminar el agua que contengan emulsificada. También se pueden utilizar para aumentar la densidad aparente del carbón procesado en plantas de coque (BREF, 2001b).

Las emulsiones de agua aceite formadas son separadas y el aceite reciclado para recuperar energía o si es posible, reutilizarlo (BREF, 2001b).

LAMINACIÓN EN FRIO

En este tipo de laminación, se modifican las propiedades de los productos laminados en caliente mediante la compresión con rodillos, sin recurrir al calentamiento previo, el espesor y sus propiedades mecánicas. La carga o material de entrada es el producto entregado por los procesos laminados en caliente, por lo general, en forma de bobinas. No todos los productos generados por la laminación en caliente pasan a la laminación en frio, solo aquellos que, según las especificaciones del producto (del cliente) lo requieren.

La secuencia de proceso de la laminación en frio depende del tipo de material manejado en particular. Para aceros de baja aleación y al carbono por lo general se sigue el siguiente orden (BREF, 2001b):

1. Decapado,
2. Laminación,
3. Recocido,
4. Templado por laminación,
5. Acabado.

Para los aceros de alta aleación, se requiere una etapa de recocido antes del decapado debido a la dureza de estos materiales, además de otros tratamientos térmicos y químicos superficiales durante el proceso, según las especificaciones del producto final.

Los productos principales son bandas (strips) y hojas o láminas, con un grosor entre 0.16 y 3mm, con acabado superficial de alta calidad y propiedades metalúrgicas muy bien determinadas para hacerlos adecuados a su uso (BREF, 2006). A continuación se describirá brevemente las etapas que se incluyen en el proceso de laminación en frio.

DECAPADO DE ACERO AL CARBÓN Y DE BAJA ALEACIÓN (EN BOBINA CALIENTE)

La superficie del material enrollado, por el proceso que ha llevado, se cubre de una fina capa de óxidos que es necesario eliminar, la forma tradicional de hacerlo es mediante un baño de una solución con ácido clorhídrico o sulfúrico a una temperatura entre 75 a 95ºC, posteriormente se enjuaga con agua desmineralizada y se seca. El engrase se hace con un aceite especialmente elaborado para la laminación o con uno que protege de la corrosión (BREF, 2001b).

Las líneas de decapado pueden ser por lotes (usual para varillas, barras y tubos), semicontinua o continua, puede incluirse en la secuencia varios baños de ácido. Una línea típica de decapado, puede incluir las siguientes secciones. Cada etapa de decapado se puede hacer en forma continua o discontinua (como un proceso individual) (BREF, 2001b):

1. Equipo anti-rotura de bobinas, incluido en la desbobinadora para evitar que se produzcan “líneas de flujo” (líneas de Lüders) en el material (bobina) caliente que ingresa.
2. Equipo de soldadura para apoyar al decapado y propiciar un proceso constante con tiempos definidos (y finitos).
3. Equipo de enderezado y aplanado, previo a la inmersión de la lámina o banda al tanque de decapado, esto aumenta la efectividad de la solución ácida, permitiéndole limpiar la superficie más eficientemente.
4. Área de decapado químico, que frecuentemente cuenta con tanques profundos o de poca profundidad adaptados para tener flujo turbulento.
5. Área de enjuague para eliminar los restos de la solución ácida en la superficie.
6. Maquinas de corte, para obtener las dimensiones adecuadas o deseadas.
7. Inspección de los productos, revisando principalmente las dimensiones.
8. Engrase del producto, aunque en las plantas de línea combinada de decapado y laminación no siempre es necesario.

El decapado se hace actualmente en equipos totalmente cerrados o al menos, en tanques equipados con campanas, en ambos casos se extraen de forma continua los gases y nieblas generadas. También se equipan con bombas externas que permiten que la solución ácida se recircule en el tanque, generando turbulencia que ayuda al contacto de las sustancias, promoviendo las reacciones químicas deseadas. Actualmente existen líneas de decapado en grandes siderúrgicas que pueden procesar hasta 2.4 millones de toneladas por año (BREF, 2001b). La siguiente figura muestra, a manera de ejemplo, una línea de decapado continuo.

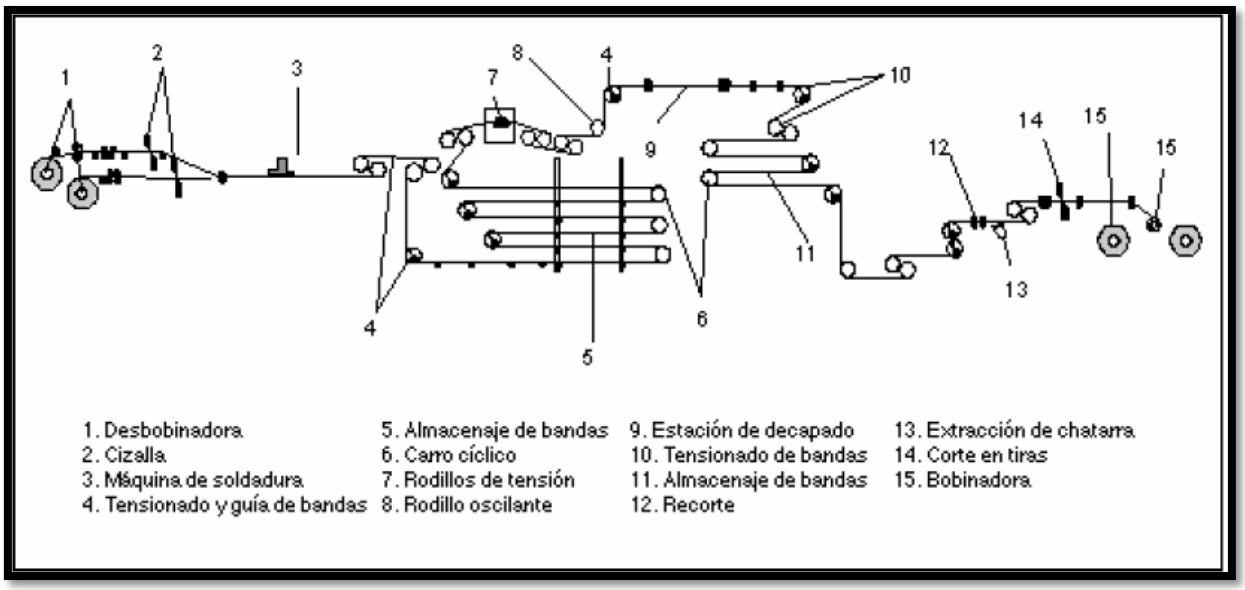


Figura 17. Esquema de una línea típica de decapado, presente en siderúrgicas integradas con procesos de laminación en frio, tomado de (BREF, 2006)

PRIMER RECOCIDO Y DECAPADO PARA ACEROS DE ALTA ALEACIÓN

Las bobinas de estos materiales que llegan aquí se les llama “de banda caliente” (“hot band coils”, no confundir con “strip”). Dado que tienen una fina capa de cascarilla, con óxidos sin cromo en su superficie y con mayor dureza, compadrados con los aceros de baja aleación, se hace necesario recocerlos antes de decaparlos (BREF, 2001b).

El **recocido para los aceros ferríticos** se hace en bobinas fuertemente enrolladlas en una sección de tratamiento térmico discontinuo. Éstas realizan todo el ciclo de calentamiento, igualación de temperaturas y enfriamiento. La bobina se coloca en la base del horno, la cámara de éste se cubre (se cierra), se genera una atmosfera inerte (que no reaccione químicamente con el material) inyectando N_2/H_2 (por razones metalúrgicas). Los aceros ferríticos se recuecen a temperaturas de hasta 800ºC. Los hornos utilizados generalmente son de gas natural o eléctricos (BREF, 2006).

Para el recocido continuo de **aceros austeníticos**, la bobina de desenrolla y el material se pasa por uno o más hornos de tratamiento térmico y usan gases como combustibles, en este caso, se prefiere una atmósfera muy oxidante para formar una capa rica en oxígeno (óxidos) para tener un mejor decapado. Normalmente se alcanzan temperaturas de hasta 1,100ºC. El material recocido se pasa a una sección de enfriamiento que puede incluir chorros de gas, aire o agua atomizada, a tiempos relativamente lentos, los detalles (tiempos, temperaturas, flujos de energía etc.) se determinan según el material, de tal forma que le eliminen tensiones internas y favorecer una estructura interna homogénea (Kucher, 1989).

El **descascarillado y decapado** es realizado posteriormente para adecuar la

superficie del acero para la laminación en frio. Para el descascarillado puede usarse el granallado (shot blasting) o disgregación de la cascarilla más gruesa. Para los procesos mecánicos se necesita un control fino para evitar que se afecte de manera no deseada a la superficie y la calidad del producto (BREF, 2001b).

La eliminación de la capa de óxidos más fina se elimina con el decapado, que generalmente incluye una solución con una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico a una temperatura de hasta 70ºC. Las concentraciones utilizadas dependen del material a decapar, normalmente están entre 10 y 18% de ácido nítrico y de 1 a 5% de ácido fluorhídrico (BREF, 2006).

Las reacciones químicas que ocurren en el decapado son complejas y llevan a la eliminación de la eliminación de la cascarilla y óxidos de la superficie. La serie de reacciones dominantes y más estudiadas son las del ion nitrito, que da como subproductos importantes el NO y el NO_2, el caso del Fe y el Ni, típicos en aceros de alta aleación, sirve de ejemplo (BREF, 2001b), (Kucher, 1989):

$$\mathrm{Fe} + 4\mathrm{H}^+ + \mathrm{NO}_3^- \longrightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{NO} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$$
$$\mathrm{Ni} + 6\mathrm{H}^+ + 3\mathrm{NO}_3^- \longrightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + 3\mathrm{NO}_2 + 3\mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

El NOx generado se solubiliza en el ácido, una vez alcanzado el límite de solubilidad pasa a la fase gaseosa y sale en los vapores, éstos pueden arrastrar pequeñas gotas de la solución formando nieblas ácidas. A mayor temperatura se produce más NOx y se facilita la generación de vapores y nieblas.

Los iones metálicos formados en las reacciones anteriores reaccionan con el ácido fluorhídrico, lo que favorece la formación de complejos metálicos y acidificando la solución. Los dos grupos de reacciones consumen los ácidos, por lo que se necesita reponerlos para mantener la efectividad de la solución. Los complejos de fluoruro de hierro producidos no son muy solubles, a una concentración mayor de 40g/L se puede tener precipitación de éstos, lo que produce muchos lodos que se vuelven cristalinos y duros, que son un problema importante (Avener, 1989), (BREF, 2001b).

Las líneas de decapado de aceros de alta aleación son iguales en su estructura a los de baja aleación, con la excepción de que no necesitan ser engrasados después del baño de enjuague ya que son más resistentes a la corrosión que los primeros (BREF, 2001b).

LAMINACIÓN EN FRIO

El material (barras, láminas, bandas) previamente decapado, se hace pasar por un juego de rodillos en molinos reversibles o en laminadores continuos dispuestos en línea. Los aceros con bajo contenido en carbono, de menor dureza, se lamian trenes de molinos tipo “tándem”. Éstos consisten en una serie de cajas de cuatro a seis rodillos superpuestos. El material entra al primer molino y conforme avanza se hacen sucesivas reducciones de espesor hasta llegar al calibre final (BREF, 2001b).

Para las bandas (strips) de **material con bajo contenido de carbono** se requiere de una emulsión de aceite en agua del 0.5 al 4% o del 10 al 20% para aplicación directa para:

1. Lubricar el proceso,
2. Enfriar el material, los rodillos y cilindros de apoyo,
3. Atrapar las partículas que se puedan generar.

Durante el proceso, es importante impedir la contaminación de la emulsión con aceite hidráulico, de lubricación (el aceite “Morgoil” es uno especial para los molinos de laminación y es común mencionarlo), grasas, agua de enfriamiento (usada para enfriar la emulsión de forma indirecta) por lo que un buen sistema de monitoreo de niveles de estos fluidos y variables de proceso (pH temperatura, equivalente ácido, conductividad etc.), control adecuado del sistema hidráulico y filtrado de la emulsión (con filtros magnéticos, de papel, etc.) se implementan a lo largo del proceso (BREF, 2006).

Para limpiar el producto y eliminar los restos de aceite (o jabón en algunos casos), se recurre al desengrasado químico y/o electroquímico, mismas que se ubican antes de los procesos de galvanizado con inmersión en caliente (hot dip galvanising) o de los de recosido continuo (BREF, 2006).

En la **laminación por lotes** los procesos se hacen de forma individual y secuencial, pudiendo haber almacenamiento temporal de producto intermedio. En la **laminación continua**, se acopla una línea de decapado con tanques de flujo turbulento a una de laminación en tándem, al que se le adiciona otro molino, en algunos casos, también se añade un acumulador y una máquina de soldadura antes del molino tándem, lo que permite la unión de material de diferentes bobinas y una alimentación realmente continua al tren de laminado. La implementación de sistemas de emulsión separados permite ajustar su composición para aumentar su efectividad en cada etapa, pudiendo utilizar un detergente o emulsión ligera (1% de aceite) en etapas finales. La laminación continua como la descrita mejora la productividad y es capaz de elaborar productos con una tolerancia de especificaciones mucho más estrecha (BREF, 2001b).

Para el caso de **aceros de alta aleación**, tras el primer recocido y decapado, el material se lamina en laminadores de cilindros con apoyos múltiples en varias pasas hasta lograr las dimisiones deseadas o hasta que el endurecimiento ocasionado por la deformación plástica haga necesario un recocido adicional (BREF, 2001b).

La reducción de espesor por medios mecánicos en frio (sin calentar) genera calor, el cual es retirado, en parte, por el aceite de laminación que se rocía sobre el material y los rodillos, éste también lubrica la operación. El aceite colectado (usado) se envía a una serie de intercambiadores de calor o a enfriadores de agua para volverlo a usar.

Los aceites utilizados son de tipo mineral, su uso requiere de un control estricto de las impurezas que puedan acarrear. Para logarlo se cuentan con circuitos de limpieza

que tienen filtros con agentes de retención (de impurezas) o sistemas de filtro de pre recubrimiento con polvo. En algunas plantas se utilizan emulsiones parecidas a las descritas para aceros de baja aleación y al carbono, con las debidas precauciones “adicionales” para mantener su pureza. Debido a la energía aplicada en el proceso, se generan emisiones de nieblas de aceite en las máquinas laminadoras, las que se equipan con campanas para de extracción continua para controlarlas (BREF, 2001b).

RECOCIDO DE ACERO DE BAJA ALEACIÓN Y ACERO ALEADO

Las etapas básicas del recosido son el calentamiento inicial hasta la temperatura de recocido (por arriba de los 650ºC), mantenimiento de la temperatura de recocido y enfriamiento, este ciclo se puede hacer de manera continua o por lotes. El recocido tiene un impacto muy fuerte en las propiedades del material y los detalles de cómo llevarlo a cabo son cruciales, éstos se determinan mediante un análisis de material, la reducción de espesor llevada a cabo en la laminación en frio, las propiedades mecánicas deseadas y las de su superficie, el uso de un gas “protector” entre otros. Según el caso, los procesos continuos y discontinuos de recocido no siempre son intercambiables ya que no siempre se consigue el resultado deseado en ambos (BREF, 2001b).

El **recocido por lotes se lleva a cabo**, por lo general, después de una etapa de desengrasado, necesaria para eliminar los restos del aceite de laminación utilizado, para ello se pueden utilizar solventes, posteriormente se hace una limpieza con álcalis que se hace de forma similar al decapado (sumergiendo la pieza en una solución) utilizando fosfatos, silicatos alcalinos, hidróxido de sodio y carbonato de sodio anhidro entre otros. Algunas empresas también incluyen una etapa de limpieza electrolítica y otra con cepillos para eliminar los finos de hierro de la superficie. La lámina se desenrolla y se hace pasar por los diversos tanques, los que pueden incluir un sistema de agitación y/o recirculación para aumentar la turbulencia en el fluido. La solución desengrasante se recupera, se regenera (eliminar impurezas) y se vuelve a utilizar (Avener, 1989).

El material rebobinado se lleva al horno de recocido, que cuenta con una campana, la cámara de combustión (espacio entre la zona de calentamiento y la campana protectora) se caliente mediante la acción de quemadores de gas (u otro combustible), una serie de ventiladores promueven la circulación de gases y la uniformidad en la temperatura (muy importante). Se inyecta una mezcla de hidrógeno y nitrógeno a una concentración (de H_2) cercana al límite de explosividad aunque también puede ser 100% de H_2 en hornos de alta convección (BREF, 2001b).

Los restos orgánicos presentes en la superficie (siempre queda algo) se queman parcialmente y se destilan, generando CO, CO_2, H_2, FeOx y CH_4. El material se recalienta a 700ºC aproximadamente, lo que genera una re cristalización completa. Para enfriar las bobinas se retira la campana, adicionalmente se puede acelerar un poco el proceso aplicando agua atomizada sobre la cubierta protectora. El tiempo de enfriamiento, considerando el peso de la carga y las condiciones de disipación de energía, pude ser de 2 a 7 días (BREF, 2001b).

Si es necesaria una velocidad mayor de enfriamiento, para obtener otras propiedades en el producto, se utilizan hornos de alta convección con atmósfera de 100% de hidrógeno que ofrecen mayor control en los tiempos de recocido y enfriamiento (BREF, 2006).

En el recocido continuo, los materiales de las bobinas se unen mediante soldadura en la entrada de la cadena de procesos, pasando por las etapas (procesos) de (Kucher, 1989):

1. Desengrase y/o limpieza con álcalis y/o electrolítica del material.
2. Calentamiento inicial y mantenimiento de la temperatura de recocido predeterminada.
3. Enfriamiento (con chorro lento de agua, por chorro de gas, por medio de rodillos, por envejecimiento y en ocasiones y/o en ciertas etapas del enfriamiento, por apagado con agua entre otros. Algunos materiales pueden requerir de una etapa de templado y revenido posterior que también se hacen en la secuencia continua.

El recocido continuo se realiza pasando el material (banda o strip sobre todo) por un horno compuesto por varias zonas de calentamiento inicial, cámara de recocido, zona de enfriamiento, zona de revenido y una segunda zona de enfriamiento. El acero se calienta entre 650 a 830ºC y al pasar por las diferentes cámaras del horno, se ajustan las variables de proceso (flujos, temperaturas, velocidades etc.) para adecuarse a la curva de calentamiento predeterminada para que se forme la microestructura requerida, se eliminen tenciones internas y se homogenice la composición (puede variar para cada tipo particular de material) (BREF, 2001b), (Avener, 1989).

Como ejemplo de una secuencia típica de recocido de estos materiales se tiene la siguiente: desbobinado, zona de cote, máquina de soldadura, tren de limpieza (desengrasado, álcalis, electrolítico), torno de circulación (mover el material), carro de entrada (operación en bucle), sección de entrada, rodillo oscilatorio, cámara del horno, sección de enfriamiento, rodillo de salida, orificio de salida de la banda o lámina, máquina cortadora y bobinadora (BREF, 2001b).

Este proceso es mucho más rápido y en si puede incluir más que el simple recocido tradicional, algunas empresas con procesos como el descrito anteriormente tienen tiempos de residencia de unos 10 minutos, teniendo la ventaja de necesitar poco o ningún almacenamiento intermedio, mejores propiedades mecánicas y uniformes y una superficie más plana y limpia. El recocido continuo es adecuado para una buena parte de los aceros comerciales de alta resistencia, haciéndolo más barato ya que se facilita la recuperación de energía y la producción en serie (BREF, 2001b).

SEGUNDO RECOCIDO Y DECAPADO DE ACEROS DE ALTA ALEACIÓN

Antes del segundo recocido, se realiza el desengrase y limpiado de la superficie, igual que el ya descrito para aceros de baja aleación y al carbón, pasando el material

por una secuencia de tanques con las soluciones limpiadoras (desengrasante, de álcali, electroquímica, de enjuagues con agua desmineralizada etc.)

La ruta y tipo particular de recocido y decapado a aplicar lo determinan las especificaciones del producto final, por ejemplo, la especificación EN '2R' (de la Unión Europea) requiere de un recocido "brillante" con acabado de superficie y el '2B' de recocido y decapado (BREF, 2006).

El recocido brillante se realiza en horno eléctrico o de gas con una atmósfera inerte de N_2 y/o H_2. En ciclo continuo o por lotes, la forma de hacerlo es parecido a la ya explicada, lo que cambia son las condiciones particulares (tiempos, temperaturas, flujos) para llevar al material por la ruta de cambios de su estructura previamente identificados para el tipo particular de acero (Avener, 1989).

El material con acabado de superficie '2B' se hace en una línea de recocido continuo seguida de una de decapado como las ya explicadas, haciendo el recocido en atmosfera oxidante para favorecer el decapado posterior (BREF, 2006).

El decapado, a diferencia del primero descrito, no involucra una etapa de descascarillado por medios mecánicos por generar defectos superficiales, en todo lo demás es igual al ya descrito. Debido a la presencia de aleantes en los óxidos generados en el recocido, no en todos los casos se eliminan en una sola etapa de decapado en medio ácido, pudiendo necesitarse etapas adicionales de decapado electrolítico (usando sulfato de sodio por ejemplo) que se instala antes del decapado con mezcla de ácidos. Actualmente se prefiere utilizar sales neutras o ácidos como electrolito. Otras ventajas de la incorporación de decapado electrolítico son: la mejora la calidad de la superficie del producto final, un menor consumo de reactivos, de energía y la generación de menos desechos al mismo tiempo (aunque se requiere de una inversión mayor) (BREF, 2001b).

TEMPLADO POR LAMINACIÓN (TEMPER ROLLING)

Después del recocido, hay productos que requieren de una modificación posterior a sus propiedades, una forma común de hacerlo es mediante el templado por laminación, que básicamente consiste en someter a la pieza (banda o lámina) a un molino de laminación que reduce su grosor entre un 0.3 y 2%, la temperatura se mantiene inferior a los 50ºC. Los rodillos utilizados en esta etapa tienen un acabado superficial muy detallado ya que se necesita controlar la rugosidad de la superficie del producto final, este tratamiento mejora mucho la "planeidad" (flatness) del producto. Al final, por lo regular se instala un sistema de limpiadores que, mediante un agente limpiador, elimine las impurezas que se pudieron haber generado (Avener, 1989), (BREF, 2001b).

A esta etapa se le conoce como "dressing" (revestido), como "skin pass rolling" (cambio/mejora de piel/superficie por rolado/laminado) o simplemente como "skin pass". La semejanza que tiene con el templado (tratamiento térmico) es que el material se hace más duro y mecánicamente más resistente, se puede hacer en un

solo paso o en varios, dependiendo de las características finales del producto (Kucher, 1989).

Esta etapa es prácticamente igual para aceros de baja y alta aleación, solo que en el caso de los últimos no se utiliza aceite de laminación y por consecuente no hay una etapa de desengrasado posterior aunque sí una de limpieza.

ACABADO

Comprende el corte de la tira y hacer bobinas adecuadas para los clientes (puede requerir soldadura o corte), el corte transversal y vertical para hacer láminas comerciales (o las solicitadas por el cliente), en ocasiones se incluye una sección de enderezado, muestreo, engrasado y marcado de los productos. En general se realizan las mismas operaciones para todo tipo de aceros aunque los de alta aleación no necesitan engrasarse (BREF, 2001b).

Los materiales que no tienen las especificaciones pedidas, se descartan aunque actualmente se prefiere, de ser posible, someterlas a tratamientos adicionales para corregirlos (el recocido adicional, enderezado, templado por laminación, trabajos de corrección con corte y soldadura son los más comunes) (BREF, 2001b).

Algunos productos, debido a la alta exigencia que se tiene para con sus propiedades, requieren de tratamientos de mejora adicionales, estos pueden ser térmicos, termoquímicos, químicos superficiales (como el decapado), electroquímicos de superficie, criogénicos, termo mecánicos entre otros. Algunas veces solicitados al fabricante, otras realizadas en instalaciones de los clientes para confeccionar su producto, otras una parte de los tratamientos los hace el fabricante de acero y otra el cliente (final y/o intermedio).

TALLER DE RODILLOS

Igual que el laminado en caliente, se tiene un taller que se encarga de preparar y darle mantenimiento a estas piezas de equipo que son claves para el proceso.

Una parte importante del mantenimiento es el desbaste, para hacerlo los rodillos se enfrían y lubrican con una emulsión especial, la cual se recupera, filtra y recircula a la estación de trabajo con una reposición periódica de la misma, los lodos generados y aceite usado son los principales desechos. Al desbastarlos, se les da una textura que es importante para su función, los principales sistemas de texturizado son (BREF, 2001b):

1. Texturizado por granallado (shot blast texturing): es una aplicación mecánica utilizando granalla a chorro de arena.
2. Texturizado por descarga electrónica (Electron discharge texturing): la pieza se sumerge en un baño de aceite y ahí recibe descargas continuas que moldean su superficie.
3. Texturizado por haz de electrones (Electron beam texturing): el rodillo se coloca en

una cámara de vacío y se proyecta en él un haz de electrones generados por un cañón catódico.
4. Texturizado por láser: parecido al anterior (vacío no estrictamente necesario) pero se utiliza un cañón de rayo laser.
5. Texturizado electrolítico: el rodillo se somete a un tratamiento superficial electroquímico, que genera una capa de este metal depositado sobre la del acero del rodillo. Más adelante se habla un poco más de estos tratamientos.

MANEJO DEL AGUA

En la laminación en frio, se consume agua para diferentes fines como ya se ha podido ver, los sistemas que la manejan son:

1. Agua de emulsión,
2. Solución de desengrase (sobre todo si es de tipo electrolítico),
3. Agua de refrigeración (de la sección de laminación, recocido, de transformadores y motores, de instalaciones de lubricación con aceite, del agua de enfriamiento).

Para estos usos se cuenta con plantas desmineralizadoras de agua y la adecuación particular que puede incluir un número considerable de reactivos como el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH, tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como “morfolina”), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas de tolitriazol entre otros.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA LAMINACIÓN EN FRIO

Dada la explicación del proceso de laminación anterior, se hace necesario, por la extensión del tema, hacer las divisiones de igual forma para poder abordar este tema. Los consumos y emisiones correspondientes a las diferentes etapas descritas se muestran a continuación.

TREN DE DECAPADO

Para el caso del **decapado con HCl y sistema de regeneración** se consume HCl (al 33%) entre 0.7 a 0.9kg/ton de acero, con sistema de regeneración y de 12 a 17.5kg/ton de acero sin este sistema, el uso de aceites anticorrosivos varia de 0.1 a 0.2kg/ton de acero procesado (BREF, 2006).

La energía requerida para este proceso requiere de 0.03 a 0.07GJ de vapor, 0.015 a 0.08 de energía eléctrica y de 0.04 a 0.1GJ de energía calorífica, agua desmineralizada entre 0.02 y 0.13m^3, agua de refrigeración entre 0.5 a 0.8m^3, todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

Las emisiones correspondientes a esta operación son de 35 a 100m^3 de gas residual, de 50 a 400m^3 de aire residual, de 24 a 38m^3 de gas proveniente de la regeneración del HCl (incluye polvo SO_2, NOx, CO, CO_2, HCl, Cl) de 24 a 38m^3, gas de los tanques de decapado de 24 a 400m^3 que incluye alrededor de 0.258g/ton de

HCl (correspondientes a 1 a 30mg/m^3), todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2006).

El HCl (solución al 20%) reciclado de 23 a 40kg, aguas residuales de 0.025 a 0.07m^3, lodos de 0.043 a 1.2kg, Fe_2O_3 (en aceite) de 4 a 12kg, scrap de cabezas y colas de bandas (tratado como chatarra) 30kg, todo por tonelada de acero (BREF, 2001b).

El agua de enjuague del decapado se puede utilizar como agua de lavado de gases y como agua de proceso en la planta de regeneración, si no es el caso, se neutraliza con NaOH antes de desecharla. Los lodos son deshidratados en filtros prensa para luego desecharse. Hoy en día hay procesos que tratan y reciclan toda el agua utilizada, solo reponiendo las purgas y pérdidas por evaporación (BREF, 2001b).

Para el caso del **decapado con H_2SO_4 y planta de regeneración** se consume de 7 a 10kg de H_2SO_4 (96%), aproximadamente 3.84kg de agua de refrigeración, aceites anticorrosivos de 0.15 a 0.3kg, vapor para calentar el baño (o energía calorífica) de 0.05 a 0.1GJ, energía eléctrica para mover las piezas de 0.02 a 0.05G, todo por tonelada de acero producido (BREF, 2001b).

Con estos consumos se generan de 26 a 30kg de $FeSO_4.7H_2O$, se regeneran de 0 a 10kg de H_2SO_4 (al 20%), gas residual de 100 a 150m^3, gases de decapado de 50 a 110m^3 que incluye de 0.05 a 0.1g de H_2SO_4 (equivalente a 1 a 2 mg/m^3) y SO_2 de 0.4 a 1g (equivalente a 8 a 20 mg/m^3), gas de la regeneración del ácido (contiene SO_2 y H_2SO_4) de 70 a 90m^3, aguas residuales de 0.2 a 0.5m^3, residuos contaminados con aceite de 4 a 8m^3, lodos aglutinados de 0.06 a 0.2kg “scrap” del recortado de cabezas y colas de bobinas (manejado como chatarra) de 37 a 45kg, todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

Igual que el caso anterior, si las aguas de refrigeración del condensador (regeneración de ácido) y las de enjuague de decapado requieren ser evacuadas, se tienen que neutralizar (generalmente con NaOH). Los lodos se deshidratan en filtros prensa y se desechan (BREF, 2001b).

Para el caso del decapado con mezcla de HNO_3 y HF y planta de recuperación de ácidos se consume HNO_3 (al 70%) de 1.5 a 3kg, HF (al 70%) de 3 a 10 kg, granalla de 1.5 a 3kg, H_2O_2 (al 35%) de 3 a 10kg, vapor para calentamiento de la tina de 0.1 a 0.3GJ, todo por tonelada acero producido (BREF, 2001b).

Las emisiones y salidas de este proceso según los consumos anteriores son gases de decapado, HF de 0.2 a 3.4g, correspondiente a 0.2 a 17mg/m^3, 3 a 4,000g de NOx correspondientes a 3 a 1000mg/m^3 y 1g/ton de SO_2 correspondientes a 1 a 10mg/m^3, aguas residuales de 1 a 9m^3, todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

LAMINACIÓN EN FRIO

De forma general, se consume aceite de laminación (con todo y adhesivos

necesarios) y agua desmineralizada para hacer la emulsión de la que se habló. Los aceites básicos utilizados contienen fracciones nafténicos y parafínicos incluso aceites grasos de origen vegetal. Para hacer una emulsión de aceite en agua, se añaden agentes tenso activos iónicos y no iónicos. Para reducir la fricción y el desgaste, se utilizan aceites sintéticos que contienen además sustancias específicas que inhiben la corrosión, agentes antiespumantes y otros para evitar la proliferación de organismos que causen problemas (Kucher, 1989), (BREF, 2006).

Los consumos de la **laminación de aceros de baja aleación en laminador tándem** en concreto son: agua de refrigeración de 5 a 6.5m^3 (0.5m^3 de agua circulante), agua desmineralizada de 0.0014 a 0.04m^3, aceite de laminación de 0.3 a 2kg, de 0.01 a 0.03GJ de vapor, de 0.2 a 0.3GJ energía eléctrica y de 0.001 a 0.036GJ de energía calórica adicional. Todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

Las emisiones generadas por este proceso con los consumos anteriores son: aguas residuales de 0.003 a 0.015m^3, agua de refrigeración de 5 a 6.5m^3 (0.5m^3 de agua circulante), aire residual de 0.004 a 0.015m^3, emisiones al aire: polvos aprox 96g equivalentes a 10 a 50mg/m^3, 7g de hidrocarburos totales correspondientes a 5 a 20mg/m^3, aceites de 0.6 a hasta 150g de aceites que equivalentes a 0.1 a 34mg/m^3, estos están en estado liquido atrapados en pequeñas gotas. Todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

Los residuos contaminados con aceite son alrededor de 2g, la emulsión gastada está entre 5,000 y 13,200kg aunque se recicla internamente la gran mayoría, los lodos producidos están entre 0.9 a 1.5kg. Todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

Para el caso de los **trenes reversibles de laminación en frio para aceros de baja aleación** se tiene los siguientes consumos: agua de refrigeración de 3.2 a 3.5m^3, agua desmineralizada de 0.02 a 0.06m^3, aceite de laminación de 0.1 a 0.11kg de acero procesado. 240 a 245GJ de energía eléctrica y de 0.023 a 0.024GJ. Todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

Las salidas y emisiones correspondientes a los consumos anteriores son: aire residual de 180 a 850m^3, emisiones al aire, de 8.4 a 10.1g de HC correspondientes a 10 a 12mg/m^3, aceite (atrapado en gotitas) de 0.4 a 150g correspondiente a 0.1 a 6mg/m^3, agua residual de 0.006 a 0.07m^3, lodos aglutinados de 1.9 a 2.0kg, emulsión (reciclada) 8.5 a 9.0kg. Todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

Para el caso de **trenes de laminación reversibles para aceros de alta aleación** se tienen los siguientes consumos: agua de refrigeración de 20 a 35m^3, aceite de laminación de 1.5 a 6L, filtros de aceite de 1 a 2 kg, energía eléctrica de 0.6 a 0.8GJ. todo por tonelada de acero procesado.

Las salidas y emisiones correspondientes a los consumos anteriores con: aire residual (extracción del tren de laminación) 180 a 850m^3, que puede contener además, 50 a 80g de aceite (en gotitas) correspondiente a 10 a 20mg/m^3, medios de

filtrado contaminados de 1.8 a 2.8kg. Todo por tonelada de acero procesado (incluyendo el peso de los contaminantes y el filtro) (BREF, 2001b).

RECOCIDO

Requiere de energía eléctrica para el calentamiento inicial del material (y del horno), para mover el material de un lugar a otro, para inyectar gases. También se requiere de hidrógeno y nitrógeno (3 a 7% de H_2 en N_2 o 100% H_2). Además se requiere de una etapa previa de desengrasado y limpieza alcalina y/o electrolítica para poder llevarlo a cabo, lo cual consume fosfatos, silicatos, sosa caustica, solventes orgánicos diversos (BREF, 2006).

Para el **recocido por lotes**, se tienen los siguientes consumos por tonelada de acero proceso: energía eléctrica de 0.06 a 0.12GJ/ton de energía eléctrica, de 0.62 a 0.75GJ/ton de energía calórica, agua de refrigeración de 5 a 10m^3/ton de acero procesado. No se cuenta con información específica. Sobre la etapa de desengrasado y lavado alcalino o electrolítico (BREF, 2001b).

De acuerdo con los consumos anteriores se tienen las siguientes salidas y emisiones por tonelada de acero procesado: agua de refrigeración de 5 a 10m^3/ton (se recicla toda), agua de desecho (aceitosa) de 2.04X$10^{-4}$$m^3$/ton, gas residual de 200 a 250m^3/ton, emisiones al aire: SO_2 de 0 a 41g/ton, NOx de 9 a 900g/ton de acero procesado (BREF, 2001b).

Para el **recocido continuo** se tienen consumos por tonelada de acero procesado de 0.173 a 0.239GJ/ton de energía eléctrica, 0.775 a 1,483GJ/ton de energía calórica y 0.119GJ/ton de vapor, 23.529m^3/ton de agua de enfriamiento, más gas inerte, más otros insumos cuyas cantidades no se tienen reportadas (aceites anticorrosivos, agentes de laminación, gas inerte etc.) (BREF, 2001b).

De acuerdo con los consumos anteriores se tienen las siguientes salidas y emisiones por tonelada de acero procesado: gas de horno de recocido (350 a 400m^3/ton), emisiones al aire de SO_2 de 0 a 41g/ton a aunque se dan casos extremos de hasta 194g/ton, NOx de 9 a 900g/ton, energía residual (recuperable) 0.037 a 0.078GJ/ton, agua residual 0.118m^3/ton, lodos aglutinados de 0.18 a 0.47kg/ton de acero procesado (BREF, 2001b).

TEMPLADO POR LAMINACIÓN

Durante esta etapa, se consume una solución al 5% de agentes de laminación a base de nitritos. Se usa energía para calentar el agua y energía eléctrica para el trabajo mecánico hecho por la maquinas más el que usa el sistema hidráulico.

Los consumos específicos de esta operación constan de agua desmineralizada de 0.002 a 0.004m^3/ton, agua de refrigeración de 1 a 4m^3/ton, energía eléctrica de 0.02 a 0.15GJ/ton, concentrado liquido de 0.11 a 3kg/ton, aceite anticorrosivo de 0.04 a 0.05kg/ton (BREF, 2001b).

Con estos consumos se tienen salidas y emisiones por tonelada de acero procesado de: aire residual de 1 a 100m^3/ton, agua residual de 0.002 a 0.004m^3/ton, residuos aceitosos de 6 a 7.5x$10^{-5}$$m^3$/ton, lodos aglutinados de 2 a 4kg/ton, emisiones fugitivas de aceite de 4 a 5X$10^{-5}$$m^3$/ton de acero producido (BREF, 2001b).

ACABADO

Durante esta etapa se consume, por tonelada de acero procesado: agua de enfriamiento de 0.5 a 0.7m^3/ton, de 0.2 a 0.4kg/ton, tinta de impresión de 0.5 a 80g/ton, plástico transparente 80 a 90g/ton, papel de 9 a 80g/ton, papel VCI de 1.5 a 1.7g/ton, flejes de 0.05 a 0.06m3/ton, madera de 950 a 1,050g/ton, energía eléctrica de 0.02 a 0.04GJ/ton de acero procesado (BREF, 2001b).

Con estos consumos se generan salidas y emisiones por tonelada de acero procesado, de residuos contaminados con aceite de 1.4 a 1.6X$10^{-4}$$m^3$/ton y de 25 a 40kg/ton de chatarra (BREF, 2001b).

TALLER DE RODILLOS

La principal necesidad de éste es el agua y fluido de desbaste para preparar emulsiones frescas. Las salidas son los lodos y la solución utilizada en los trabajos. Concretamente los consumos son: agua de refrigeración variado, emulsión de desbaste de 0.4 a 80g/ton, granalla de 40 a 50g/ton, aceite soluble de 5 a 6g/ton, sales de cromo (PRETEX) de 2 a 3g/ton, ácido crómico (en condensado para prepararlo) de 140 a 160g/ton. Todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

Las salidas y emisiones, por tonelada de acero procesado, de este taller son residuos de gas de 25 a 70m^3/ton con polvo de menos de un mg/m^3 y cromo de menos de 0.1mg/m^3, lodos de desbaste de 0.1 a 0.2kg/ton, material de desbaste (muela) de 0.9 a 1g/ton, emulsión residual de 0.035 a 0.08kg/ton, residuos aceitosos de 1.5 a 2X$10^{-4}$$m^3$/ton, polvo de granallado de 40 a 50g/ton, todo por tonelada de acero procesado (BREF, 2001b).

ADMINISTRACIÓN DE LÍQUIDOS Y FLUIDOS

A lo largo del proceso de laminación en frio, existen sistemas hidráulicos que manejan diferentes fluidos importantes para el funcionamiento adecuado de éste. Actualmente se pone mucho énfasis en los diseños de estos sistemas para evitar lo más posible las fugas y derrames de aceites, grasas, lubricantes, emulsiones y demás por cuestiones de proceso, de productividad y ambientales.

Los consumos de fluidos son: agua de refrigeración de 9 a 10m^3/ton, agua desmineralizada de 0.05 a 0.12m^3/ton, aceite hidráulico de 1.5 a 1.8g/ton, aceite de laminación de 0.45 a 2.2g/ton, aceite de lubricación de 0.2 a 0.9g/ton, energía eléctrica 0.2 a 0.45GJ/ton, vapor de 0.04 a 0.05GJ/ton, todo por de acero procesado

(BREF, 2001b).

Las salidas y emisiones correspondientes a estos consumos son: aceites utilizados con agua y sólidos de 3 a 5kg/ton, aceite utilizado con agua de 3.2 a 3.5kg/ton, aguas residuales de 0.05 a 0.12m^3/ton, todo por tonelada de acero procesado. Del agua de refrigeración se puede reciclar toda solo reponiendo perdidas por purga y evaporación (BREF, 2001b).

Nota: Parte de la información de la administración de líquidos y fluidos está reflejada en la descripción de los consumos y salidas de otras partes del proceso de laminación en frio.

PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS

El detalle del tratamiento de los efluentes generados en la laminación en frio son difíciles de obtener porque generalmente la planta de tratamiento toma los efluentes de varias partes del proceso, por lo que solo se hace mención de los efluentes que se envía a ella en términos generales. El siguiente recuadro resume esta información (BREF, 2006).

Recuadro 17. Efluentes de aguas residuales de trenes de laminación en frio, tomado de (BREF, 2006)

	Acero al Carbono Laminado En continuo	Acero al Carbono Laminado Reversible	Acero Inoxidable Laminado Reversible
Evacuación específica de aguas residuales	0 – 40 m^3/t	0,6 m^3/t	(~0) – 35 m^3/t
Evacuación de aguas residuales del tratamiento de aguas residuales (excluida la refrigeración sin recirculación)	0 – 12 m^3/t		
Total Sólidos en Suspensión [1]	7 – 120 mg/l 2,7 – 520 g/t	(~0) – 2210 mg/l (~0) – (~160) g/t	0 – 60 mg/l 0 – (~180) g/t
DQO[1]	10 – 5300 mg/l 5 – 220 g/t	15 – 100 mg/l 10 – 80 g/t	10 – 2000 mg/l 10 – 275 g/t
Nota: Fuente de datos [Estudio CE]. [1] Unidades cambiadas de g/m^3 a mg/l			

ADMINISTRACIÓN GENERAL DE LOS RESIDUOS GENERADOS

Además de los gases de combustión, generados por los hornos de recocido (y otros tratamientos térmicos en ocasiones) que dependen en buena medida del combustible que utilizan, la laminación en frio genera varios tipos de emisiones y residuos sólidos que hay que tomar en cuenta (BREF, 2001b).

1. El material descartado (scrap) puede reciclarse como chatarra a etapas anteriores de proceso, como los BOF o EAF.
2. Los lodos aceitosos, se pueden reciclar para aprovechar su energía y contenido de carbono en los altos hornos.

3. El sulfato férrico heptahidratado producido en el decapado, se puede recuperar, ya que es muy útil para elaborar complejos de hierro y cianuro, como floculante en plantas de tratamiento de aguas, para absorción de gases, como agente químico (insumo) en varios procesos, para la producción de pigmentos y para producir ácido sulfúrico.
4. El óxido férrico que se obtiene de la regeneración del ácido clorhídrico puede utilizarse como materia prima para producir materiales ferromagnéticos (reciclarse a la planta peletizadora o sinterizadora), para hacer polvo de hierro, para hacer pigmentos, vidrio y materiales cerámicos.
5. Los lodos del filtrado de aceite se pueden mandar a recuperación de aceite en plantas especializadas o usarse para recuperar energía (siempre y cuando sea factible hacerlo).
6. Los lodos de tratamiento de aguas por lo general van a un vertedero.

FUNDICIÓN Y MOLDEO DE HIERRO Y ACERO

El trabajo propio de una instalación de moldeo y fundición consiste en llenar un molde (hecho de arena, arcilla o metal) con un material derretido que se solidifica para obtener la pieza deseada. Este proceso es necesario para la elaboración de piezas complejas de gran tamaño y peso, o cuando el material (o aleación) es poco plástico y no puede ser forjado o estampado; cerca de 50% de las piezas metálicas se obtienen por fundición (Kucher, 1989).

Para la fundición de piezas de hierro se elaboran diferentes tipos de materiales (aleaciones), los principales son**:** hierro gris, hierro nodular, grafito esferoidal y hierro maleable. En cuanto al acero los productos que se obtienen pueden ser de: acero al carbono, de baja aleación, inoxidable, de manganeso, refractario (aleaciones a base de titanio, niobio, vanadio, molibdeno y tungsteno) y blanco, entre otras; las piezas elaboradas con estos materiales se utilizan en maquinaria pesada (para minería, válvulas, tuberías, partes de ferrocarriles y construcción) (Eusko Jaurlaritza, 2006).

La principal diferencia entre la fundición de hierro y de acero es la cantidad de carbono que contiene el material; el hierro tienen más del 2% de carbono y el acero menos 2% (Eusko Jaurlaritza, 2006). Por ejemplo, el hierro gris tiene entre 2 y 4%, el hierro maleable (también conocido como *blanco*) tiene entre el 1.8 y el 3.6%, mientras que el dúctil tiene entre el 3 y el 4%. Existen otros elementos importantes que le confieren propiedades a la aleación, como el silicio, manganeso, azufre y fósforo que se adicionan con diferentes propósitos y proporciones (USEPA, 2003).

Para los aceros también se tienen diferencias entre los porcentajes de carbón, por ejemplo el acero *bajo en carbón* tiene menos del 0.2%, el de *medio carbón* tiene entre el 0.2 y el 0.5% y el *alto en carbón* más que del 0.5%. Las propiedades finales de los materiales, son determinadas por la cantidad, distribución del carbono y composición química de la aleación, así como de la calidad del proceso de fundición, tasa de enfriamiento y tratamiento térmico posterior (USEPA, 2003). La figura siguiente describe esquemáticamente el proceso de fundición.

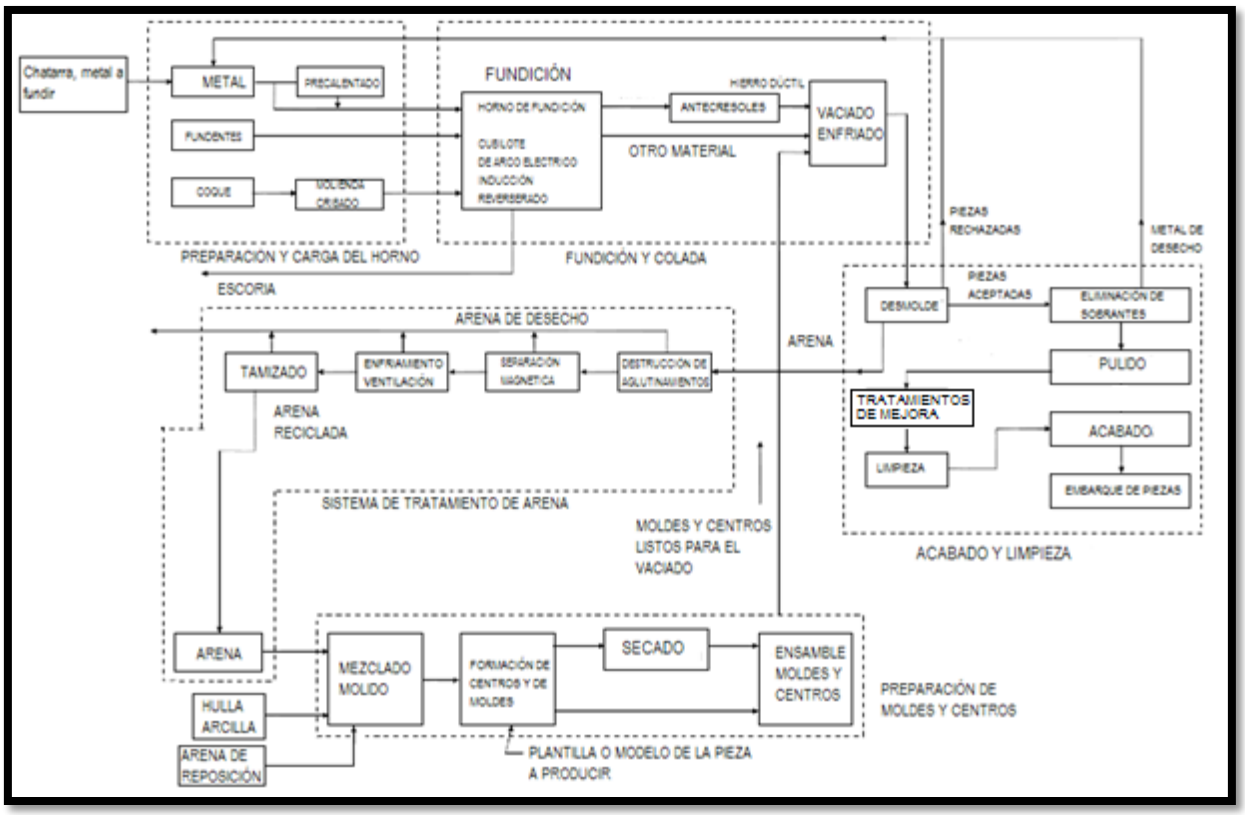


Figura 18. Diagrama de flujo general para una instalación de fundición y moldeo de hierro y acero. Modificado de (USEPA, 2003)

Limpieza y reciclado de arenas de moldeo

La **arcilla y la hulla** se **limpian** usando un separador magnético que elimina los restos de metal que pueda haber, después, se **mezclan** en la proporción específica para el producto deseado. A la mezcla de arcilla y hulla (compuestos carbonosos) se adiciona arena de reciclado y arena de reposición en proporciones preestablecida (Kucher, 1989).

Tipos de arenas de moldeo

Los materiales de corazones y moldes deben poseer resistencia mecánica, térmica (refractarios), permeabilidad a los gases y contractibilidad (docilidad) (Kucher, 1989). Existe una gran variedad de mezclas de moldeo, éstas se clasifican según su aplicación en:

1. Revestimientos, que sirven para recubrir las superficies para aumentar su resistencia al calor y para lograr una separación más fácil en el desmolde,
2. Rellenos, que sirven para dar forma y cuerpo al resto del molde,
3. Arenas unificadas que básicamente sirven para revestir y rellenar.

Dentro de la industria actual, se utilizan dos mezclas principales de arenas, las “químicas” y las “verdes”, además de otras mezclas específicas, como las arenas con aceite, con arcilla etc (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Las **arenas químicas** son muy usadas en la elaboración de corazones y en menor grado en moldes de fundición, son mezclas de arena común (dióxido de silicio) con aglomerantes químicos como: ácido fenólico, formaldehido, ácidos sulfónicos, silicato de sodio, ésteres orgánicos líquidos (diacetato y triacetato de glicerol), CO_2, uretano oleaginoso, resinas alquídicas, aminas diversas, diisiocianatos metílicos poliméricos, poliolisocianato, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio ácido, óxidos metálicos diversos, resinas novolacas de formaldehido fenólico, estearato de calcio, alcohol furfurílico, cloruros, nitratos, urea, sales de cobre de ácidos sulfónicos aromáticos, metanol y HCN entre otros (Coz, 2001).

Estas mezclas generan resinas furánicas y fenólicas que producen una mejor calidad en las superficies fundidas, son una excelente alternativa para hacer moldes de piezas muy grandes o para series muy cortas de piezas comunes (Coz, 2001), (Kucher, 1989) y (Suárez, 2010).

Las arenas verdes son mezclas con arcilla, material carbonoso y agua, en donde la arcilla es el material aglutinante. La arena de óxido de silicio es el material más abundante (85 al 95%) aunque también se incluyen otras como olivino, zircón y cromomagnasita, en concentraciones del 4 al 10 (Kucher, 1989), mientras que el material carbonoso puede constituir del 2 hasta 4% de la mezcla (Suárez, 2010).

La arcilla da resistencia mecánica y plasticidad, la arena constituye el cuerpo del molde, los orgánicos (carbón bituminoso molido y diversos productos derivados del petróleo) forman una atmósfera reductora para evitar la oxidación del metal, también se usan almidones y celulosas para regular la expansión térmica de la mezcla. Las arenas de olivino (zircón) se utilizan para elevar el punto de fusión y la densidad de la mezcla. En caso de ser necesario se emplea cromomagnasita para disminuir la adherencia al molde (Suárez, 2010) y (Kucher, 1989).

Las arenas verdes pueden usarse como revestimientos, rellenos o ambas (unificadas) y son muy utilizadas en todo tipo de fundiciones.

Las **arenas con aceite** se utilizan para hacer los corazones, generalmente son de arena común con aceite vegetal o animal y dependiendo de las necesidades de la fundición a realizar, se pueden agregar otros insumos, generalmente petroquímicos.

Las **arenas con arcilla**, también utilizadas en los corazones, son de arena mezclada con arcilla como aglutinante, generalmente utilizada en corazones grandes sobre armazones (Kucher, 1989).

Mezclas de secado rápido que son otra alternativa utilizada en las mezclas de corazones, son las que utilizan vidrio líquido como aglutinante, estas no necesitan

compactación y utilizan una corriente de CO_2 para secarse, son utilizadas en la producción masiva de piezas(Kucher, 1989).

Formación de moldes y corazones

Para hacer una pieza de metal fundido es necesaria una placa de moldeo (molde a máquina), que sirve de molde primario o maestro a partir del cual se elaboran los moldes de arena. Para fabricar una placa de moldeo se necesita:

1. modelo de la pieza a fundir (exterior),
2. modelo de los corazones o machos (interior),
3. cajas de moldes y de corazones,
4. máquinas surtidoras de material de moldes,
5. material para los moldes.

El tamaño de los modelos debe exceder el tamaño de la pieza final en una proporción lineal de sus dimensiones, éste exceso puede variar dependiendo del material a utilizar aunque en la mayoría de los casos es igual o menor al 2.5%, también es necesario considerar los sobre espesores que la pieza moldeada debe de tener de acuerdo con los tratamientos mecánicos posteriores (Kucher, 1989).

Las cajas de moldeo, generalmente hechas en un material resistente (como acero), se emplean para formar el molde de arena, por lo regular se hacen por mitades, buscando hacer la división de tal manera que el desmolde sea lo más sencillo y rápido posible. La caja se rellena con la mezcla de arena y, de ser necesario, el material de revestimiento y se deja secar. Las máquinas surtidoras pueden ser de percusión, prensado al vacío y lanzadoras de área, dependiendo de los moldes y la mezcla. Este proceso se puede hacer de manera artesanal o en serie, para el secado es común utilizar aire caliente. Cuando es necesario, las cajas de moldes y corazones pasan por un proceso de secado para darles la consistencia necesaria (Kucher, 1989), (USEPA, 2003).

Una vez listos, los moldes y corazones se colocan todos juntos, a ciertos corazones se les adiciona un pegamento o cola para que permanezcan en su lugar durante el ensamblaje, los corazones y partes del molde por donde pasará aceite, se recubren con polvo de talco para impedir que la arena se peque al metal y posteriormente puede contaminar el aceite. En la elaboración de piezas más complejas, en esta etapa se pueden adicionar piezas metálicas que serán parte de la pieza final (esto puede involucrar etapas adicionales en la fundición o antes de ella, según se necesite). Una vez que ha sido ensamblado el molde completo, se lleva al área de vaciado, donde recibirá el metal.

Otras formas de hacer moldes para fundición, también utilizados en ciertos casos son las siguientes (Suárez, 2010):

1. A la cera perdida. Se elabora un modelo de cera de la pieza a producir y se cubre con capas de suspensiones refractarias y aditivos diversos (conocidos

como estucos), una vez que el material tiene consistencia se elimina la cera con calor,
2. Espuma perdida. En la mezcla de arena se añade espuma de poliestireno y una vez que el metal fundido cae en el molde el calor descompone y evapora la espuma, facilitando el desmolde,
3. Yeso. Se utiliza este material para hacer moldes de piezas pequeñas y cuando la calidad en la terminación no es vital.

Selección y/o preparación de la chatarra

De usarse chatarra, ésta debe estar limpia, libre de polvos, otros materiales como vidrios, plásticos, papel etc. por lo que es necesario separarla adecuadamente y en el caso de sea difícil o imposible de separar mediante un proceso de selección y separación, se recurre a procesos de limpieza mecánica, hidrometalúrgicos y piro metalúrgicos aplicados a la chatarra previamente seleccionada.

Estos procesos muchas veces son necesarios para garantizar la calidad de la carga del horno de fundición, misma que puede tener exigencias mayores o menores según el producto final a elaborar. Por lo regular las empresas que hacen fundición y moldeo de metales no hacen este proceso, sino que compran la chatarra a empresas que se encargan de hacerlo y vender la chatarra “preparada” a las fundidoras y siderúrgicas.

Carga del horno

Consiste en colocar la chatarra pretratada y/o los lingotes de metal en un baño de metal fundido que se mantiene en el horno de fundición, la chatarra, mezclada con el material fundente, se coloca normalmente dentro del crisol de carga del horno, donde el calor del metal líquido que rodea la carga hace que se funda por conducción. Los materiales escoriantes se combinan con los contaminantes y flotan en la superficie, atrapando las impurezas. Es posible utilizar métodos mecánicos para sumergir la chatarra en el baño lo más rápidamente posible.

Si la materia prima está libre de impurezas (chatarra limpia, lingotes), los contaminantes emitidos en la preparación y carga son los de la fundición ya que la carga se hace generalmente en caliente, con material fundido en la base. La forma específica de realizar la carga del horno depende del tipo de horno utilizado, la cantidad de metal que se procese y de la tecnología aplicada en este tipo de instalaciones.

Fundición

Para obtener el material del que se hacen las piezas, se necesita una fuente del metal para fundir; ésta puede ser: lingotes, chatarra del metal o aleación, piezas rechazadas, rebabas y otros residuos derivados de la eliminación de sobrantes de la misma fundición. Adicionalmente, se necesitan fundentes que reducen el punto de fusión del metal y cuando es necesario, escoriantes para eliminar impurezas (Avener,

1989) y en ocasiones es necesaria una etapa de prefundido o precalentado para adecuar el material al horno (USEPA, 2003).

El combustible del horno también varía con el tipo de horno y tipo de producto, ya que en algunos casos no sólo cede su energía sino se integra como materia prima al integrarse a la aleación. Para el caso del coque se tiene que moler para dar un tamaño de grano adecuado para facilitar la combustión y la integración a la aleación, posteriormente se carga mediante un sistema de grúas y/o bandas transportadoras al horno (Coz, 2001).

Las características del material a fundir y del producto deseado dependen y determinan el tipo del horno de fundición. Los hornos más empleados para este proceso son: de cubilote, de arco eléctrico, de inducción y de reverbero.

Nota: Algunas fundiciones también incluyen la producción de metal (hierro) a partir de minerales ricos en éste, utilizando carbón de forma similar a un alto horno en una siderúrgica.

Una vez que el metal líquido ha sido preparado, se saca del horno y pasa a la sección de **metalurgia secundaria**, que puede ser tan simple como un antecresol que sirve para mantener caliente el material fundido, mientras se elimina la escoria y se le añaden otros materiales para **refinarlo** (acabar de purificarlo) y afinarlo (formar la aleación), o más compleja, con etapas o procesos de eliminación de otras impurezas (como el desiliconado) y/o como los de metalúrgica secundaria (inyección de gas inerte para mezclado, desgasado con vacío etc.), ambos mencionados previamente en los procesos de una siderúrgica (SEMARNAT, 2007).

Como ejemplo de operación, en la elaboración del hierro dúctil se agregan pequeñas cantidades de magnesio y cerio y luego se utiliza gas argón para homogenizar la mezcla (Angel, 2004).

El material, refinado y afinado, está listo para pasar a la sección de vaciado para formar piezas moldeadas, aunque también con este material se pueden hacer láminas y tubos.

Vaciado y enfriado

El metal es vertido en el molde completo (con corazones los debidamente instalados), el conjunto de canales a través de los cuales el metal entra en el molde (bebederos) es de acuerdo a las dimensiones de la pieza a producir, el sistema de producción y el tipo de metal; en la parte superior de la pieza existen respiraderos para la salida de gases. En las piezas muy grandes se pueden formar cavidades por contracción (al enfriarse la pieza) por lo que se colocan depósitos de metal fundido para aportar material y evitar dichas cavidades (llamados “mazarotes”), para casos especiales, la colada se realiza en la misma área del moldeo. (Kucher, 1989) y (Suárez, 2010) y (Eusko Jaurlaritza, 2006). Posteriormente los moldes son enfriados naturalmente o en un túnel de enfriamiento (USEPA, 2003).

Desmolde

Una vez que las piezas fundidas han solidificado, el molde de arena es destruido mediante vibraciones mecánicas o con agua a presión; por lo general los corazones son retirados con un soplete de agua a presión entre 3 y 10 MPa en cámaras hidráulicas especiales (Kucher, 1989). Los mazarotes se envían a la zona de materias primas para fundirlos y reciclarlos (Eusko Jaurlaritza, 2006), mientras que las piezas que por alguna razón no pasan especificaciones son descartadas y enviadas a reciclaje de metal (USEPA, 2003).

Al desmoldar las piezas generalmente quedan imperfecciones (rebabas) y residuos de los moldes, soportes y ductos necesarios para lograr la colada. Estos deben ser removidos para lo que se utilizan sierras de banda, discos de corte abrasivo y/o cortadores de arco, y cuando es necesario técnicas de soldadura. Todo el metal eliminado en esta sección se regresa para ser fundido otra vez y reutilizado (USEPA, 2003) y (Eusko Jaurlaritza, 2006). En la subsección de “soldadura” se pueden ver más detalles de estas técnicas.

Una vez que las rebabas han sido eliminadas y se han reparado las imperfecciones la pieza se limpia, mediante el granallado o con arena abrasiva o con el pulido con discos, para recibir un tratamiento térmico que mejora las propiedades del metal (Coz, 2001).

Tratamientos de mejora de propiedades

Dependiendo de las especificaciones del producto a elaborar, la pieza puede recibir en planta de fundición, una serie de tratamientos térmicos, termoquímicos, químicos, y/o electroquímicos. La serie completa de estos tratamientos requeridos, por el cliente, los puede hacer el fabricante, el cliente (como las empresas automotrices) o parte y parte, según convenga. Más adelante, en la subsecciones (de este documento) correspondientes, se puede ver con un poco más de detalle algunos de los más comunes de cada grupo (los tratamientos químicos y electroquímicos de superficie se ven en la guía del sector de industria química).

Al terminar la serie de tratamientos (al menos los realizados en la planta del fabricante) las piezas pueden recibir uno de **acabado**, que puede mejorar sus características estéticas o simplemente constar de una limpieza y pulido posterior. Las piezas terminadas, se alistan para ser embarcadas y vendidas.

IMPACTO AMBIENTAL DEL PROCESO DE FUNDICIÓN Y MOLDEO DE HIERRO Y ACERO

Durante el **mezclado y molido** de materiales para moldes, pueden emitirse partículas a la atmósfera. Durante la **preparación de arenas** (o material de moldeo) se generan contaminantes como partículas, HCN, H_2S (olores), amoniaco (NH_3), benceno y diversos compuestos aromáticos policíclicos (derivados de aglomerantes y catalizadores de origen orgánico); algunos gases se liberan en el enfriamiento y

otros en la extracción de corazones para armar el molde completo (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Durante la **preparación de corazones y moldes** puede haber emisiones de benceno, aromáticos policíclicos, amoniaco y ácido cianhídrico, que se encuentran en los moldes y pueden liberarse paulatinamente durante su uso (Eusko Jaurlaritza, 2006). Durante el **secado** correspondiente se emiten gases de combustión, así como benceno, aromáticos policíclicos, amoniaco y ácido cianhídrico, resultado de la curación de los materiales (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Durante la **carga del horno**, si la materia prima está libre de impurezas (chatarra limpia, lingotes), los contaminantes emitidos en la preparación y carga son los de la fundición ya que la carga se hace generalmente en caliente, con material fundido en la base.

Si la preparación de la carga incluye procesos **piro metalúrgicos**, se producen contaminantes diversos como, polvos, cenizas sólidas (residuos orgánicos de combustión, metales pesados) y se emiten al aire, metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn entre otros), óxidos de nitrógeno (NOx), dióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono, dioxinas y furanos.

En la **fundición**, según el horno utilizado los principales contaminantes son; en un horno de cubilote son gases de combustión: CO_2, CO, SO_2, NOx, partículas de CaO, FeO, metales (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg), SiO_2, MnO, dioxinas, furanos (se estima una emisión de 10 para cubilotes de aire frio o tambor rotativo sin lavador de gases, 4.3 si el cubilote es de tambor rotatorio y tiene filtro de tela, 1 si es de aire frio y tiene filtro de tela y 0.03 si es de aire caliente y cuenta con filtro de tela, todo µg I-TEQ/ton de metal líquido producido), COVs y compuestos aromáticos policiclicos (compuestos derivados del naftaleno, fenantreno, antraceno, pireno) (Eusko Jaurlaritza, 2006), (PNUMA, 2005).

Los principales contaminantes de los hornos de arco eléctrico son CO_2, CO y NOx, partículas que contienen óxidos de metales, dioxinas, furanos (niveles de emisión similares a los EAF antes vistos), COVs y restos de Ni, Cr^{+6}, Pb, Cd, As (PNUMA, 2005), (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Los principales contaminantes de los hornos de inducción son importantes cantidades de óxidos de metales, COVs, compuestos orgánicos poli cíclicos y restos de Ni, Cr^{+6}, Pb, Cd, As, dioxinas y furanos (0.03 µg I-TEQ/ton de metal líquido producido) (PNUMA, 2005), (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Los principales contaminantes de un horno de reverbero son CO, CO_2, NOx, dioxinas, furanos, HCl, HF, metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg) y COVs, aunque depende mucho del tipo de minerales fundidos usados; si no se utiliza chatarra como material de fundición, la lista anterior se reduce (Eusko Jaurlaritza, 2006).

Cuando los hornos poseen lavadores de gases, se reducen las emisiones a la atmósfera aunque se generan efluentes líquidos con metales, metales pesados, sales (Coz, 2001) y dioxinas y furanos no se dispone de suficientes datos como para hacer estimaciones adecuadas.

En los **antecresoles**, los contaminantes son del mismo tipo que en los hornos de fundición pero por lo general menos abundantes, éstos tienen menor tamaño y mejor control por lo que se reducen las emisiones y las fracciones de cada contaminante cambian.

Los gases generados en el **vaciado y enfriado** se extraen hacia una casa de filtros de bolsas para colectar los polvos (Suárez, 2010); estos gases pueden contener CO, HCN, amoniaco e hidrocarburos como: benceno, derivados de antraceno, fenantreno, pirenos (aromáticos policíclicos). También se generan residuos sólidos en las *cucharas,* conocidos como *negros de fundición,* que contienen residuos metálicos que pueden contener Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn entre otros, algunos de los cuales se pueden volatilizar (Eusko Jaurlaritza, 2006).

En el **desmolde** se pueden emitir partículas COVs, CO, HCN y amoniaco, presentes en los moldes y corazones, además de vapores del metal fundido como principalmente Fe y otros en menor proporción como el Cr, Zn, Mo, Ti, según la aleación (Eusko Jaurlaritza, 2006). Durante el **pulido** pueden emitirse partículas muy finas, PM10 (USEPA, 2003).

Durante la eliminación de sobrantes se pueden generar partículas, rebabas y virutas, de usarse técnicas de soldadura se generarán residuos atmosféricos propios de estas operaciones también. Los contaminantes derivados de esta operación, se pueden ver más adelante.

Los contaminantes de los **tratamientos de mejora** dependerán de qué tratamientos se apliquen en planta (en algunos casos ninguno), éstos se pueden ver más adelante. Del **acabado** se pueden generar polvos y partículas, en ocasiones residuos líquidos se generan también al utilizan soluciones de ácidos para **limpiar**.

CORTE DE METALES

El cortar metales es una operación que tarde o temprano se hace necesaria, según las características del material a cortar, se le aplica una técnica para de corte y formar la parte específica deseada, las formas más comunes de hacer estos cortes son:

Corte de flama (con oxígeno). La pieza se coloca en una plataforma, los dispositivos de flama se posicionan según el tipo de pieza a obtener, estas precalientan la pieza hasta su temperatura de ignición (el metal emite radiación, se torna rojo), posteriormente un chorro de oxígeno se enfoca en el área precalentada, oxidando el metal en un punto concreto, lo que causa un surco en él y posteriormente una línea

de corte, la pieza completa se refrigera para evitar deformaciones (Drweld, 2006) y (SEMARNAT, 2007).

Corte de plasma. En esta técnica se utiliza un arco eléctrico aplicado a una pequeña área de la pieza a cortar, el material se funde y un chorro de gas ionizado, formando un plasma, sale de un pequeño orificio a alta velocidad para retirar el material fundido, el arco opera entre 10,000 y 14,000ºC (Drweld, 2006), generalmente la pieza también es asegurada a una plataforma mientras se trabaja en ella y refrigerada para evitar deformaciones (SEMARNAT, 2007), actualmente existen muchas variaciones de esta técnica que se aplican según sea necesario y se disponga de los medios para hacerlo (Drweld, 2006).

Corte por amplificación de luz por emisión estimulada de radiación. Más conocida como LASER por sus siglas en inglés, con esta técnica no es necesario el contacto físico con la pieza de metal a cortar, ésta se asegura a una base y un dispositivo de laser (a base de CO_2, He y N) hace el trabajo (Drweld, 2006) y (SEMARNAT, 2007).

Corte con segueta. Se aplica a piezas más pequeñas utilizando esta herramienta, se puede usar un fluido mientras se realiza la operación para evitar el calentamiento y sus efectos en la pieza (SEMARNAT, 2007).

Corte con guillotina. Se utiliza una máquina que mueve una cuchilla o elemento de corte (puede variar su configuración) para separar láminas en secciones predeterminadas aplicando presión en ellas por medio del elemento de corte, el trabajo se hace en seco y se utiliza más para piezas relativamente pequeñas (SEMARNAT, 2007).

Corte con agua. Se utiliza un dispositivo que aplica agua a gran presión en un punto específico de la pieza para seccionarla, ésta se sujeta a una plataforma la cual puede mover a la pieza o lámina para ajustar el corte, un ordenador controla los movimientos para lograr la precisión y exactitud, prácticamente no se desperdicia el material, se hace en frio, no presenta inconvenientes por materiales deflectivos y se pueden cortar espesores mayores si se añaden al agua materiales abrasivos, las presiones varían según el caso, teniendo un intervalo entre 300 y 3,500kg/cm^2 y las áreas de aplicación varían igual, entre 0.02 y 1.77mm^2 (CRC, 2011).

IMPACTO AMBIENTAL DEL CORTE DE METALES

Se pueden generar gases de combustión como CO, CO_2, NOx y otros, según el combustible utilizado en el proceso, (como el gas natural y acetileno) partículas suspendidas de carbono y sílice, otros polvos, humos de metales como Fe, As, Pb, Cd, Zn, Al, Cr, Mn, Mb, Hg, Ni, Ti, entre otros, ozono, virutas, sobrantes y rebabas, mismas que pueden ser fundidas otra vez (Drweld, 2006).

Los contaminantes anteriores pueden pasar al agua en operaciones de refrigeración, lavado y mantenimiento.

SOLDADURA

La soldadura (welding) de manera general se puede definir como una serie de técnicas para juntar dos metales, en el punto de unión se funden estos para que en estado líquido se mezclen para formar la unión, existe otro tipo de soldadura (llamada “brazing” en inglés que se traduce al español también como soldadura) en la que se unen dos metales simplemente utilizando otro material de aporte que se funde y aplica en la junta para lograr unión de ambas piezas, éste se une a la superficie de las dos piezas a unir, distribuyéndose entre las hendiduras y cavidades por acción capilar (Bagur, 2002), (Drweld, 2006).

Las diversas técnicas de soldadura que existen hoy en día se clasifican según la forma de ser aplicadas y la cantidad de energía que consumen, algunas requieren solo del material de las piezas a unir pero otras necesitan de un material extra aportado para la unión, éstas, también llamadas juntas, pueden ser simples o complejas, dependiendo de las necesidades del trabajo, algunos tipos comunes de soldaduras encontradas en la industria son: la soldadura blanda, fuerte, por forja, con gas, con resistencia, por inducción, por arco eléctrico, por arco con hidrógeno atómico, por arco con gas protector, por vaciado, por fricción y por explosión, la temperatura alcanzada varía en cada una de ellas, desde los 400ºC hasta más de los 6,000ºC (Bagur, 2002).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA SOLDADURA

Durante la soldadura se pueden generar gases de combustión como el CO_2, CO, y óxidos de nitrógeno, ozono, humos metálicos que pueden incluir metales como Cd, Cr, Mn, Zn, Hg, Ni, Ti, V, Pb, Mb, Al, Fe, Sn, Be e In además de partículas de carbono, sílice y en ocasiones de asbestos, también se pueden despedir fluoruros procedentes de los fundentes utilizados, argón y helio que no son tóxicos pero son asfixiantes en lugares sin ventilación, también es posible la formación de acroleína si hay grasas o aceites en las superficies a soldar (Bagur, 2002).

Los metales y partículas de carbono, sílice y fluoruros mencionados pueden pasar al agua en operaciones de refrigeración, lavado y mantenimiento.

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Según el *Metals Handbook* el tratamiento térmico es: una combinación de operaciones de calentamiento y enfriamiento, de tiempos determinados, aplicadas a un metal o aleación en estado sólido en una forma tal que producirá las propiedades deseadas (Avener, 1989).

Al aplicar calor a la pieza y posteriormente enfriarla se reducen tensiones interiores, se hace más fino el grano que los forma, se forman compuestos diversos entre los elementos presentes en el material, se difunden estos compuestos, se mezclan mejor, se homogeneíza la composición y las propiedades a lo largo de la pieza y se definen estructuras cristalinas (Avener, 1989), (Kucher, 1989) y(Bagur, 2002).

Previo a cualquier tratamiento de estos tipos, se debe garantizar que la superficies estén libres de todo tipo de contaminantes como virutas, polvos, restos de grasas y aceites, para hacerlo, se lleva a cabo un desengrase en donde se utilizan solventes como glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas, en forma de vapores o líquida (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011).

Dependiendo del caso (por ejemplo, la exigencia de limpieza del tratamiento siguiente), serán las características de esta etapa, pudiendo ocurrir o no.

Para fabricar una pieza o parte de metal, es común realizar diversos tratamientos en serie, unos para preparar la pieza y otros para modificar sus propiedades, la determinación de la cadena de tratamientos debe hacerse cuidadosamente para evitar problemas como hipocalentamiento (que ocasiona falta de dureza), sobrecalentado (produce fragilidad), requemado (forma óxidos y no se puede corregir), oxidación y descarburación entre otros. Cada uno de los tratamientos requiere de diferente equipo; los hornos que se usan pueden ser de cámara, mufla o de baño, estos últimos, muy comunes, emplean un fluido para conducir el calo como aceites, sales fundidas, agua etc., pueden utilizar combustibles fósiles o electricidad. Algunos de los tratamientos térmicos más comunes (además del recocido) son los siguientes:

El **austenizado** (primera parte del revenido austenítico) se aplica a piezas de hierro dúctil, consiste en calentar la pieza hasta una temperatura ligeramente menor a la critica que comúnmente es de 875 a 925ºC según la aleación usada, mantenerla por un período de tiempo según las características del material (2 a 4 horas generalmente), para luego apagarlo (enfriarlo rápidamente) a la temperatura de la segunda etapa, usando agua o aceite (Interempresas, 2007).

El correspondiente revenido (segunda etapa del revenido austenítico) se puede llevar a cabo entre 400 a 450ºC o 235 a 350ºC (son comunes los dos casos anteriores), posteriormente se mantiene el material a la temperatura seleccionada por un tiempo según el material y las propiedades a obtener (usualmente de 1 a 6 horas) para después enfriarlo lentamente a temperatura ambiente, la primera combinación produce materiales de alta ductilidad y alta resistencia con una dureza intermedia, el segundo da como resultado una muy alta resistencia, excelente dureza pero una ductilidad menor (Interempresas, 2007).

También se utilizan aleantes como el Cu, Ni y Mo (de usarse, se necesitan, al menos 4 horas a la temperatura de revenido) para mejorar aun más estas propiedades, el Mn se evita ya que genera segregación, durante el tratamiento se debe de controlar muy bien los tiempos y cambios de temperatura para evitar la formación de perlita (Interempresas, 2007).

La austenita es una “solución” sólida de carbono en hierro γ, tiene una estructura de cristal cubico con centro en las caras y presenta una mayor solubilidad para el

carbono que la ferrita común, llegando a un máximo de 2.11% a 1148ºC y 0.8% a 723ºC, puesto que los átomos de carbono se mezclan mejor en el entramado de la austenita, el material adquiere un granulado (austenítico) que le da las propiedades arriba mencionados (Ashby, y otros, 1992), (Interempresas, 2007).

El **templado** se diferencia del austenizado en que la pieza se calienta a una temperatura ligeramente por arriba del punto crítico, que esta usualmente entre 900 a 950ºC según la aleación, o más si se busca eliminar carburos, mantener dicha temperatura por un periodo de tiempo según el material y las propiedades que se buscan para luego apagarlo (enfriarlo bruscamente) a temperatura ambiente para formar una estructura martensítica (Ashby, y otros, 1992).

La martensita es una forma alotrópica con centro en el Fe que se distingue por ser fase metaestable (no en equilibro) sobresaturada de carbono en hierro α, su apariencia al microscopio es de láminas y agujas, es común que coexista con la perlita y la vainita, durante su formación compita con estas si las condiciones son adecuadas. Los aceros martensíticos son más duros y mecánicamente más resistentes, aunque menos dúctiles y más frágiles (Ashby, y otros, 1992).

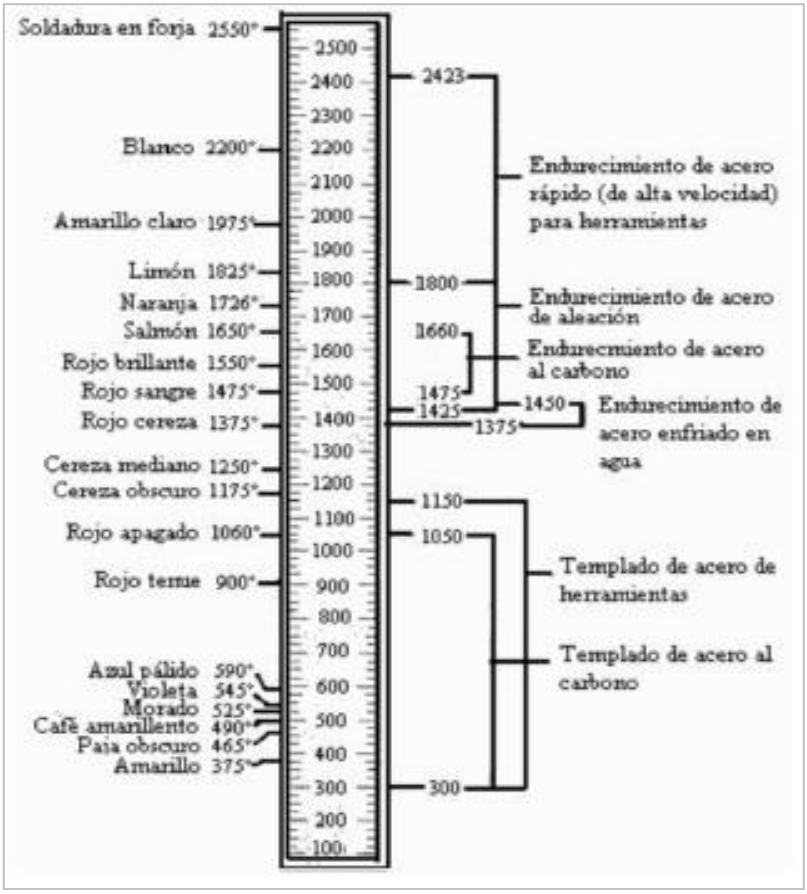


Figura 19. Intervalos de temperatura en los que se llevan a cabo algunos tratamientos térmicos (escala en ºF)

Los dispositivos de temple incluyen tanques con volúmenes grandes de líquidos para enfriar como agua, polímeros y aceites, también incluyen tanques de decapado y de neutralización (Kucher, 1989) y (Avener, 1989). En esta figura se indica la temperatura de trabajo de cada material, y el color de éste.

El **revenido** consiste en calentar el material a una temperatura menor que en el templado y posteriormente enfriarlo relativamente lenta, se suele trabajar entre 400 a

600ºC durante 2 a 4 horas, se usa para complementar el templado. Se utiliza agua y/o aceite. Para mejorar las propiedades se pueden utilizar aleantes como el Cu, Ni, Mn, Mo. El revenido disminuye la fragilidad del material templado y conserva buena parte de la resistencia mecánica obtenida en este último, además de mejorar la ductilidad (Ashby, y otros, 1992).

Otra operación metalúrgica que se da a manera de tratamiento consiste en el chapado por inmersión en metal fundió, en ellos la pieza se sumerge en algún metal de protección (como el zinc que es muy usado para estos tratamientos) a una temperatura de 450ºC, ambos metales se unen en la superficie formando una capa que es mucho más resistente a la corrosión. Antes de este tratamiento la pieza se limpia con solventes o soluciones alcalinas, luego se trata con HCl para eliminar incrustaciones, luego se decapa con NH_4Cl y Zn de 65 a 80ºC para luego sumergirse en Zn a 450ºC por 4 o 5 minutos. Posteriormente la pieza se enfría por lo general bruscamente con agua o aire (PNUMA, 2005).

Otros tipos de tratamientos de mejora aplicados a metales incluyen los termomecánicos, criogénicos y eléctricos, mismos que por ser menos frecuentes, no se detallan en el presente documento.

IMPACTO AMBIENTAL DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Durante la **limpieza** previa de las piezas pueden generarse COVs provenientes de los solventes utilizados como pueden ser glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011), también puede haber restos de virutas y grasas provenientes de la pieza, estos muchas veces se quedan en los residuos de solventes, mismos que deben de ser retirados para reutilizarlos (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011).

Propiamente en **tratamientos térmicos**, se pueden generar partículas, restos del metal tratado (Fe principalmente), gases de combustión como el CO, CO_2, NOx, SOx, HCT como benceno, derivados del antraceno, fenantreno y pirenos, amoniaco, metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg) principalmente por el uso de combustibles que los contienen (cuando es posible, se prefiere el uso de gas natural, más limpio y práctico) y como ya se mencionó HCN en algunos casos (Kucher, 1989) y dioxinas y furanos, sobre todo si hay restos de cloro provenientes de los solventes o de alguna otra fuente (Eusko Jaurlaritza, 2006).

En los tratamientos de galvanizado por inmersión en metal fundido pueden generarse dioxinas y furanos, por la presencia de cloro y las temperaturas de trabajo (PNUMA, 2005).

Los residuos líquidos pueden contener metales pesados, si se utilizan aceites para realizarlos, restos de ellos pueden acabar en las descargas de agua, si se usa agua o salmueras para los trabajos, pueden pasar al agua de descargas residuos de metales pesados y las sales.

Los residuos peligrosos pueden ser eventualmente, tambos de aceite gastado de los tratamientos térmicos aunque actualmente se procura utilizarlo las más veces posible y/o limpiarlo antes de tener que desecharlo.

TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS

Estos son aquellos que, además de los cambios producidos en la estructura del material (estructura cristalina, difusión de especies químicas, fases sólidas etc.) producen cambios en la composición química de la superficie mediante reacciones con diversos compuestos añadidos en el medio, usualmente requieren de un control de temperatura y se realizan en atmosferas con composición controlada.

Antes de aplicar un tratamiento de este tipo, se debe de asegurar que la superficie está limpia, primero se hace una **limpieza mecánica**, que consiste en aplicar a presión arena o bicarbonato de sodio y si es necesario, se lleva a cabo un **desengrase** la que se elimina residuos de aceites y grasas, utilizando gasolinas, solventes orgánicos como el keroseno, tricloroetileno, tricloroetano, cloruro de metileno y triclorofluoretano, aceites minerales y diversos glicoles, posteriormente se lleva a cabo un **enjuague** para eliminar los restos de los solventes utilizados (FUNDES, 2003c), (Interempresas, 2003).

El tratamiento busca aumentar la dureza de la superficie, dejando al resto del material ser más blando y más resistente mecánicamente, disminuir los esfuerzos de fricción, aumentar la afinidad de la superficie por los lubricantes (hacer que sean lubricadas con más facilidad), aumentar la resistencia a la corrosión, a la fatiga entre otros. Los tratamientos termoquímicos más comunes son (Ashby, y otros, 1992):

La cementación (C): Consiste en añadir átomos de carbono en la superficie para crear una capa superficial con mayor concentración de este elemento y por ende, más dura, se consigue al calentar al material (usualmente acero) hasta su temperatura crítica (entre 900 y 950ºC) y ponerlo, en esa condición, en contacto con un material rico en carbono, los tres métodos para hacer este tratamiento son (Interempresas, 2007):

Por empaquetado, que consiste en meter a la pieza a un empaque o caja cerrada, hecha o al menos que en su superficie interior contenga algún material rico en carbono (carbón vegetal por ejemplo), en estas condiciones, los átomos de carbono migran a las capas superficiales del metal, el proceso dura entre 4 a 6 horas generalmente, una vez que el material está listo, se deja enfriar en la caja y después se tiene que volver a templar y revenir para evitar deformaciones y eliminar la tensión superficial producida, para esto, se coloca en una prensa para calentara hasta 800 a 845ºC y se apaga en agua o aceite, después se reviene de nuevo a una temperatura menor de entre 400 y 600ºC aproximadamente para enfriarse lentamente, se obtienen capas material carburado hasta de 0.4 mm (Interempresas, 2007).

En baño líquido. La pieza se sumerge en cianuro de sodio o de potasio fundido a

845ºC por 15 a 60 minutos, para después enfriar rápidamente (apagar) en agua con sal, después se reviene de nuevo a una temperatura menor de entre 400 y 600ºC aproximadamente para enfriarse lentamente, se han logrando capas de hasta 0.75mm (Interempresas, 2007).

Con gas carburizante. La pieza se coloca en una cámara en donde se introduce gas caliente, comúnmente se utiliza metano o mezclas de hidrocarburos sin oxígeno, (entre 900 y 950ºC) y dejar la pieza expuesta por un tiempo que varía según el caso, después, se corta el flujo de gas y se deja enfriar la pieza, posteriormente la pieza se templa a 760ºC y se apaga en agua con sal, después se reviene de nuevo a una temperatura menor de entre 400 y 600ºC aproximadamente para enfriarse lentamente, así se logran espesores de hasta 0.7mm (Interempresas, 2007).

Nitruración (N). Consiste en introducir a la superficie de la pieza (usualmente de acero), nitrógeno atómico, con el fin conferirle mayor dureza, resistencia a la corrosión y a la fatiga, se utiliza en piezas que van a ser sometidas a esfuerzos de fricción grandes y a cargas constantes y grandes.

Para llevar a cabo este tratamiento termoquímico, se introduce la pieza en un horno, luego, se saca el aire y se introduce amoniaco para luego calentarlo a unos 500ºC, el amoniaco se descompone en nitrógeno e hidrogeno, este último se queda en la parte superior y el nitrógeno abajo, en contacto con la pieza, en la cual se empieza a adsorber (Millan Gomez, 2006).

Igual que el caso anterior, se necesita dejar enfriar la pieza para luego “templarla”, aunque a una temperatura menor a la crítica (como en el templado convencional), 760ºC y enfriarla en agua con sal, después se reviene de nuevo a una temperatura menor de entre 400 y 600ºC aproximadamente para enfriarse lentamente (Millan Gomez, 2006).

También es posible llevarla a cabo mediante excitación eléctrica, la pieza se mete a una cámara con atmosfera de amoniaco, la pieza a nitrurar se conecta a la corriente y funciona como cátodo, al aplicar una diferencia de potencial de entre 300 a 1000V los iones de nitrógeno van hacia ella, en este estado (iones) reaccionan fácilmente en la superficie, incluyéndose en ésta, formando nitruro de hierro. Esta técnica es muy lenta (1mm por cada 100 horas de tratamiento) aunque no es necesario del templado posterior y es posible proteger partes de la pieza de la nitruración al cubrirlas con un baño de una aleación de estaño y plomo 1 a 1 (Millan Gomez, 2006).

Nota: El acero empleado en la pieza debe de ser especial para someterse a esta técnica, como el acero al Cr. Mo y V de alta o media resistencia y acero al Cr, Al y Mo de alta dureza, todos aptos para la nitruración (Millan Gomez, 2006).

Carbo nitruración (C+N). Consiste en añadir a la superficie de la pieza átomos de carbono y nitrógeno, para realizarlo la pieza se coloca en una cámara en donde se introduce gas caliente, comúnmente se utiliza metano, etano, amoniaco y monóxido de carbono, a temperaturas entre 650 y 850ºC y dejar la pieza expuesta por un

tiempo que varía según el caso, después, se corta el flujo de gas y se deja enfriar la pieza, posteriormente la pieza se templa a 760ºC y se apaga en agua con sal, después se reviene de nuevo a una temperatura menor de entre 400 y 600ºC aproximadamente para enfriarse lentamente (Interempresas, 2007).

Sulfinización (C+N+S). Consiste en añadir átomos de C, N y S a la superficie del material ferroso, para hacerlo, es necesario un estricto lavado de la pieza, seguido de un precalentamiento lento hasta los 450ºC, luego se sumerge la pieza a un baño de sales a 565ºC con estricto control de temperatura, para luego dejar enfriar la pieza y limpiarla con una solución especial a 100ºC (SULFINUZ, 2011).

IMPACTO AMBIENTAL DE LOS TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS

De realizarse la **limpieza mecánica**, se generan partículas suspendidas en el aire y residuos sólidos mínimos.

Durante el **desengrase** pueden generarse COVs provenientes de los solventes utilizados como pueden ser glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011), también puede haber restos de virutas y grasas provenientes de la pieza, estos muchas veces se quedan en los residuos de solventes, mismos que deben de ser retirados para reutilizarlos (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011). Los residuos líquidos pueden incluir restos de solventes utilizados, los residuos sólidos pueden incluir solventes muy sucios o lodos provenientes de la limpieza por extracción de los solventes.

Durante los **tratamientos termoquímicos**, además de los gases de combustión como CO, CO_2, NOx, SOx, HCT como benceno, derivados del antraceno, fenantreno y pirenos, amoniaco, metales pesados (Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg), generados para proveer la energía necesaria, habrá restos propios de cada tipo de tratamiento como los siguientes:

Durante la **cementación con gases**, habrá residuos gaseosos que contengan hidrocarburos, hidrogeno generado, si se realiza en baños de cianuros (muy tóxicos), pueden contener vapores de éstos, de realizarse por empaquetado habrá CO adicional y hollín (Kucher, 1989), (Interempresas, 2007).

En la **nitruración** puede haber residuos gaseosos que contengan amoniaco e hidrógeno (Millan Gomez, 2006). En la **carbo nitruración** puede haber residuos gaseosos que contengan restos de hidrocarburos usados, amoniaco, hidrógeno y CO. En la **sulfinización** se puede haber residuos líquidos con restos de las sales utilizadas (SULFINUZ, 2011).

Durante el **apagado y/o lavado** posterior de cualquiera de estas técnicas, pueden generarse residuos líquidos que contengan sales y metales pesados (Interempresas, 2007).

En este tipo de tratamientos hay que destacar que las empresas que lo hacen, por lo regular tienen equipos de control de emisiones adecuados para reducir al máximo o incluso eliminar ciertos contaminantes como sistemas de poscombustión, ciclones y lavadores de gases, plantas de tratamiento de aguas, entre otros.

TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS SUPERFICIALES

Los tratamientos químicos superficiales consisten en cubrir superficies metálicas (o plásticas), utilizando diversos metales como el cadmio, cobre, níquel, estaño, oro, plata plomo o zinc, mediante procesos químicos o electroquímicos.

En la industria en general, los procesos químicos y electroquímicos se aplican sumergiendo la pieza a tratar en “baños” sucesivos que van cumpliendo diferentes objetivos, al final de ellos están los que contienen las sustancias a depositar en la superficie, llevando a cabo una reacción química/electroquímica controlada. Al término de cada “baño”, antes de pasar a la etapa siguiente, las piezas son enjuagadas con agua para retirar los residuos que quedan y así, no interferir con las siguientes etapas.

Puesto que esta parte de la industria metalúrgica también pertenece al sector químico, la información sobre ella se puede consultar en la guía de ese sector.

METALURGIA NO FÉRREA

La industria de metales no férreos en el mundo, incluye una gran cantidad de materiales que tienen una importancia mayor que lo que puede verse en sus estadísticas económicas, de capital y manufactura, ya que los productos derivados de estos elementos son de gran importancia para la vida moderna y muchas de las innovaciones de alta tecnología en la industria de la informática, electrónica, transporte y telecomunicaciones son favorecidos e incluso en algunos casos dependen de ella (BREF, 2005).

Los metales no ferrosos que existen son más de 42, algunos de ellos son el Cu, Al, Zn, Pb, Cd, Sb, Bi, Au, Ag, Pt, Hg, Cr, W, V, Ta, Nb, Re, Mo, Na, K, Li, Sr, Ca, Mg, Ti, Ni, Co, C, además de elementos radioactivos y semiconductores que se tratan por separado (no en este documento) (BREF, 2005).

Esta industria tiene interconexiones con actividades propias del sector químico aunque existe una clara diferencia en los procesos que están asociados a la producción de estos metales y los que producen compuestos metálicos y de otros elementos como subproductos, ya sea durante la producción de un metal principal o en procesos de otro tipo. Por citar algunos ejemplos se tiene (BREF, 2005):

1. La producción de productos de azufre (azufre elemental y H_2SO_4 principalmente) a partir del contenido de este elemento en los minerales del metal o metales a extraer,
2. La producción de Zn a partir de vapores durante la producción de otros metales,

3. La obtención de CaSi y Si como subproducto de la producción de ferrosilicio,
4. La de Al_2O_3 a partir de bauxita como material intermedio de la producción de Al primario.

Los trabajos posteriores a la obtención de metales, refinado (purificación) y afinado (adición de aleantes con exactitud y precisión) por lo general incluyen una etapa en donde los metales están fundidos (en estado líquido caliente) y se hacen en las mismas instalaciones que también llevan a cabo la colada, moldeo y o formación de productos alargados (tubos, postes, etc.) puesto que estas actividades son similares (al menos al nivel de explicación necesario para este documento) no se repetirán en detalle, los únicos cambios que hay entre los distintos metales son las condiciones de operación, usando temperaturas menores a las vistas para hierro y acero (generalmente) (BREF, 2005).

Cada metal (no férreo) tienen propiedades y aplicaciones individuales, pero en el caso del aluminio y cobre, sus aleaciones se utilizan en más aplicaciones y tienen más importancia que los metales “puros”. Todos los metales (incluido el Fe) son inherentemente reciclables y pueden estar en ciclos de producción, uso y reciclado por siempre sin perder sus propiedades, por lo que contribuyen al desarrollo sostenible de manera importante, siempre y cuando se tomen las medidas adecuadas. Actualmente, no es posible diferenciar un metal refinado, obtenido con materias primas primarias (minerales) de uno obtenido por materias primas secundarias (chatarra) (BREF, 2005).

La estructura de la industria de metales no ferrosos varia de un metal (o grupo de metales en ocasiones) a otro, contrario al caso de los materiales ferrosos (aceros y aleaciones de hierro) no hay industrias que los manejen todos o al menos la mayoría, aunque si existen aquellas que producen varios. El tamaño de las empresas va desde las grandes, con miles de empleados hasta un gran número de empresas pequeñas, siendo en México una característica más acentuada que en otros lados del mundo (como en Europa, Canadá y Estados Unidos). La propiedad de estas empresas va desde grandes consorcios, empresas públicas y compañías privadas.

7Q, 7L, ND Y 68. OBTENCIÓN, FUNDICIÓN, REFINACIÓN, AFINACIÓN, COLADA, MOLDEO, LAMINACIÓN DE ALUMINIO Y ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO

Es un material con una amplia gama de aplicaciones en las industrias del transporte, construcción, envasado, sistemas de distribución de electricidad (alta tensión sobre todo), electrodomésticos, metalmecánica y agrícola. Es muy ligero, buen conductor de electricidad y al estar expuesto a la atmosfera forma una capa de oxido en su superficie que lo protege de una mayor corrosión. Es muy reactivo, sobre todo en forma de polvo y se utiliza como insumo para producir otros metales mediante reacciones “aluminotérmicas”.La industria de este metal es la más reciente y la mayor de las correspondientes a metales no férreos, la fundición comenzó hace aproximadamente un siglo.

El **aluminio primario** se obtiene a partir de bauxita, que se convierte en alúmina (Al_2O_3), de 100 de bauxita se obtienen de 40 a 50 toneladas de alúmina, que a su vez producen de 20 a 25 toneladas de aluminio metálico. El **aluminio secundario** se obtiene de la chatarra, ésta se puede clasificar en “nueva” que se genera durante la producción de productos moldeados y forjados, y la de “reúso o vieja” que proviene de productos de aluminio que han llegado al final de su vida útil. Actualmente en el mundo se produce una cantidad mayor de aluminio secundario que primario aunque el aumento en la demanda hace necesario buscar nuevos yacimientos de minerales para este metal y ser más eficientes en el reciclaje.

Uno de los procesos típicos para producir **aluminio primario** es el Bayer, establecido plenamente en la industria. Por lo regular, se aplica en instalaciones cercanas a la mina, posteriormente a la extracción y concentrado de la bauxita, aunque por razones de logística y ahorro de energía este proceso también se encuentra en instalaciones que también hacen la fundición, colada y moldeo de piezas de este material (cerca o no de la mina).

Posteriormente la alúmina se somete a un proceso de reducción electrolítica para producir aluminio metálico, el más común es el conocido como “Hall-Heroult”, estos procesos se explican brevemente a continuación.

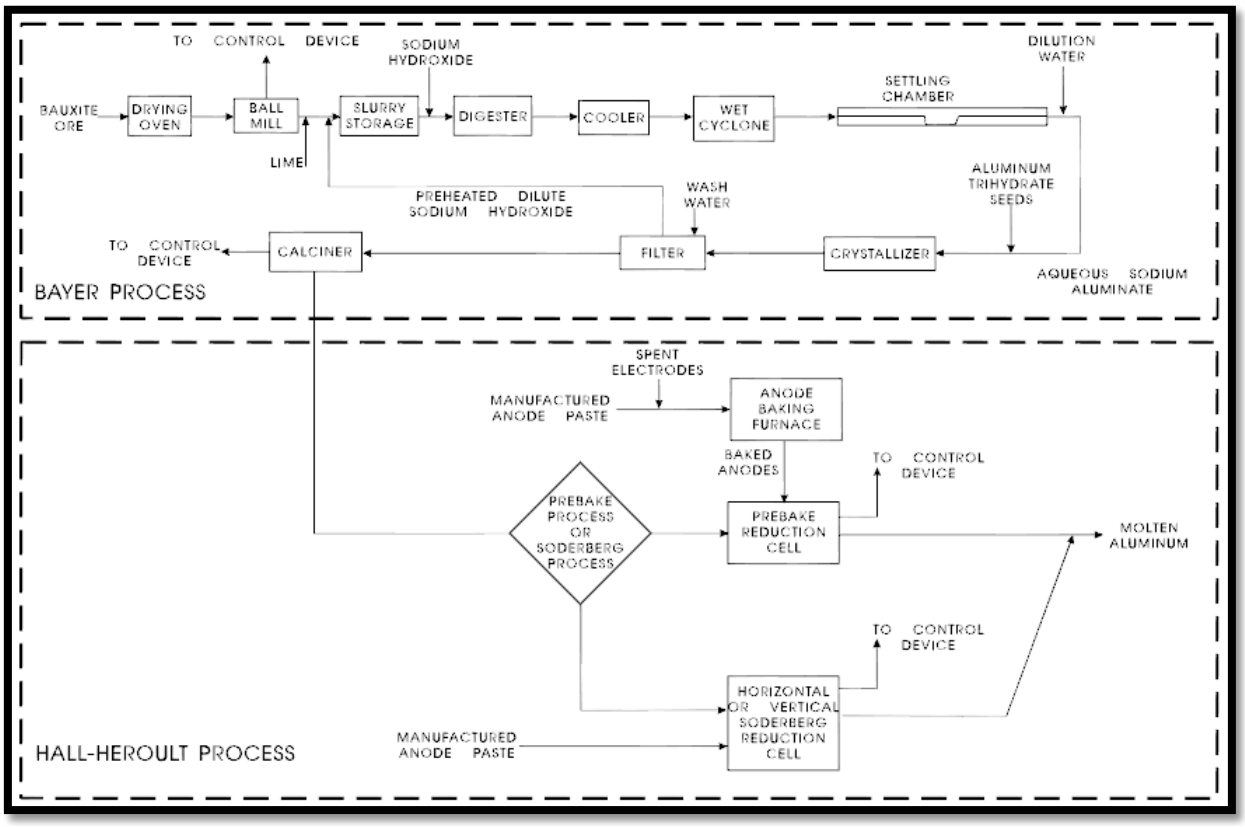


Figura 20. Proceso Bayer para obtener alúmina a partir de la bauxita, producto intermedio para obtener aluminio metálico primario y proceso Hall-Heroult que genera aluminio metálico a partir de la alúmina mediante una reducción electrolítica

Tomado de (USEPA, 1998a)

Este proceso es estándar en el mundo aunque los detalles de operación pueden variar y hacer diferencias en cuanto a productividad y eficiencia. Básicamente se **preparan las materias primas** que constan del mineral previamente extraído, triturado, molido y concentrado como se explica en la sección de este documento de "minería" para introducirse en digestores, en donde se le añade una **solución de reciclo de NaOH**, se añade **cal** (CaO) a la mezcla para controlar el contenido de fosforo y mejorar la solubilidad de la alúmina. La lechada resultante se mezcla con una **solución fresca de NaOH** de reposición y se envía a digestores presurizados que operan a 105 a 290ºC. Los **digestores** son tanques grandes que operan presiones de 413kPa a 6,890kPa (60 a 1,000psi) (USEPA, 1998a).

Después de aproximadamente 5 horas, la lechada resultante, conocida como **"lodo rojo"** contiene aluminato de sodio ($NaAl_2OH$) soluble y otros óxidos metálicos insolubles, se envía a un **enfriador** en donde se disminuye la temperatura a 100ºC y se añade un floculante (almidón por ejemplo), luego, la lechada se envía a un **ciclón húmedo** que retira el exceso de agua y/o bien a un **sedimentador** para separar los óxidos insolubles (USEPA, 1998a).

La solución separada (el sobrenadante) se lleva a la torre de enfriamiento que opera como parte de un **cristalizador**, a medida que la temperatura desciende, la solución se sobresatura, para ayudar a la formación de cristales y a la precipitación de éstos, se adicionan pequeños cristales de trihidrato de alúmina ($Al_2O_3.3H_2O$) que crecen, formando el producto del mismo compuesto, éste se envía a un **filtro** que con ayuda de **agua de lavado** retira los restos de la solución gastada. Ésta se recircula al proceso (USEPA, 1998a).

Los cristales obtenidos, se llevan a un **horno** que calcina parcialmente la alúmina, formando un producto de aspecto arenoso, esto se hace para capturar y reciclar las emisiones de compuestos de flúor, lo que mejora la calidad del producto y evita que estas emisiones estén presentes durante la fundición del metal (USEPA, 1998a).

El proceso **Hall-Heroult**, frecuentemente acoplado al Bayer, se usan celdas de reducción electrolítica recubiertas con carbón que sirve como cátodo y electrodos (de carbón) sirven de ánodos. La resistividad eléctrica de los materiales genera energía calorífica que mantiene la celda operando. Criolita fundida (Na_3AlF_6) sirve de electrolito y solvente para la alúmina. La reducción electrolítica del Al_2O_3 por la vía del carbono se lleva a cabo de la manera siguiente (USEPA, 1998a):

$$2Al_2O_3 + 3C \longrightarrow 4Al + 3CO_2$$

El carbón necesario para la reacción proviene del electrodo, que requiere de 0.5 a 0.6kg de carbón por kilogramo de aluminio metálico. Los electrodos son consumidos por la reacción. En la reducción electrolítica de la alúmina, los ánodos de carbón se bajan en la celda y se consumen a una tasa de 2.57cm (una pulgada) por día. En teoría solo se requieren de 0.33kg de carbón por kilogramo de metal. Los gases de

salida de la operación contienen de 10 a 50% en masa de CO, dependiendo de la diferencia entre el consumo real y el teórico (USEPA, 1998a).

La criolita, solvente y electrolito de la alúmina, tiene un punto de fusión de 1,010ºC, la mezcla también contiene CaF_2, algo de AlF_3 y Li en algunos casos, que junto con la alúmina disuelta, reduce la temperatura de fusión lo suficiente para que la celda opere entre 940 a 980ºC (USEPA, 1998a).

El **aluminio metálico** se deposita en el **cátodo**, donde permanece fundido por debajo de la superficie del baño de criolita. El aluminio es empujado cada 24 a 48 por debajo de la cubierta de criolita usando un sifón de vacío, luego es transferido a un **horno de retención** (generalmente de reverberado) donde se refina mediante la adición de escoriantes y se desgasifica con N_2 o Ar para eliminar el H_2, y mezclas de N_2 y Cl_2 para eliminar otras impurezas metálicas, se retiran impurezas sólidas y se afina la composición del material (adicionan aleantes como S, Cu, Mg, Pb, Sn, Zn, Ti, Cr, Fe, Ni). Luego, el material se envía a los **sistemas de colada y/o moldeo**, ya sea para hacer lingotes o para elaborar directamente productos de aluminio (USEPA, 1998a).

Para el caso de los **planchones, perfiles o billets**, se moldean en máquinas verticales, utilizando moldes de metal refrigerados por agua y una mesa de retención en la parte inferior de éstos. La mesa baja a medida que se forma la pieza. También se puede utilizar **moldeo continuo con moldes de arena** como los ya vistos para hierro y acero (BREF, 2005).

Elaboración de ánodos para la reducción del aluminio

Existen 2 tipos principales de celdas (con sus respectivos ánodos) electrolíticas para reducir aluminio, las de Soderberg (horizontales y verticales) y las de electrodos pre cosidos (BREF, 2005), (USEPA, 1998a).

Los **ánodos de Soderber** se hacen, generalmente in situ, a partir de una mezcla de coque de petróleo con un aglomerante como la brea de alquitrán de hulla, la pasta formada se cuece con el calor del propio baño fundido. La corriente eléctrica pasa al ánodo de Soderberg a través de una conexión por clavijas que se desconectan y conectan en una posición superior a medida que el ánodo se consume. La pasta hecha, se va bajando a medida que el ánodo baja (se consume) pasando por una chaqueta después de hacerse la mezcla, de esta manera el ánodo no necesita ser cambiado ya que es repuesto continuamente. En sistemas actuales, se tienen sistemas de alimentación automáticos en puntos concretos de la celda, lo que hace innecesario romper la costra de mineral que se forma en la superficie. En la parte inferior de la envoltura del ánodo se instala un colector de gas para recoger las emisiones producidas (partículas, compuestos de flúor, alquitranes, compuestos aromáticos poli cíclicos) (BREF, 2005).

Los **ánodos pre cosidos** se fabrican con el mismo material que los anteriores, solo que la pasta se moldea en forma de bloque y se cuece en una planta de ánodos por

separado con emisiones similares. Ésta planta es frecuentemente integrada a la de aluminio primario, por lo que debe de considerarse también, independientemente de la clasificación industrial o alguna otra medida administrativa teórica. Los ánodos se suspenden en la celda mediante barras conectadas a vigas anódicas que sirven también como conductores eléctricos. Los ánodos se bajan progresivamente a medida que se consumen y se sustituyen antes de que las barras sean dañadas por el material fundido. Los restos de ánodos (butts) se limpian del material impregnado y se reciclan para hacer electrodos nuevos (BREF, 2005).

Para producir **aluminio secundario** o de reciclo, se utilizan una diversidad mayor de materias primas y una variedad mayor de hornos empleados. El tipo de materia prima (contenido de metal, óxidos, contaminantes etc.) a utilizar y el pretratamiento que se necesita son las principales variables que determinan el tipo de horno a usar. Estos factores también influyen en la selección de fundentes y otros insumos a usar para lograr el máximo rendimiento del proceso. Dadas las condiciones actuales de la chatarra y opciones de tecnología, existen muchos procesos viables para lograr reciclar el aluminio en circunstancias similares, por lo que aquí se describirá solo un proceso muy general.

En el siguiente esquema se muestra un proceso general para obtener aluminio secundario, el detalle de las operaciones puede variar.

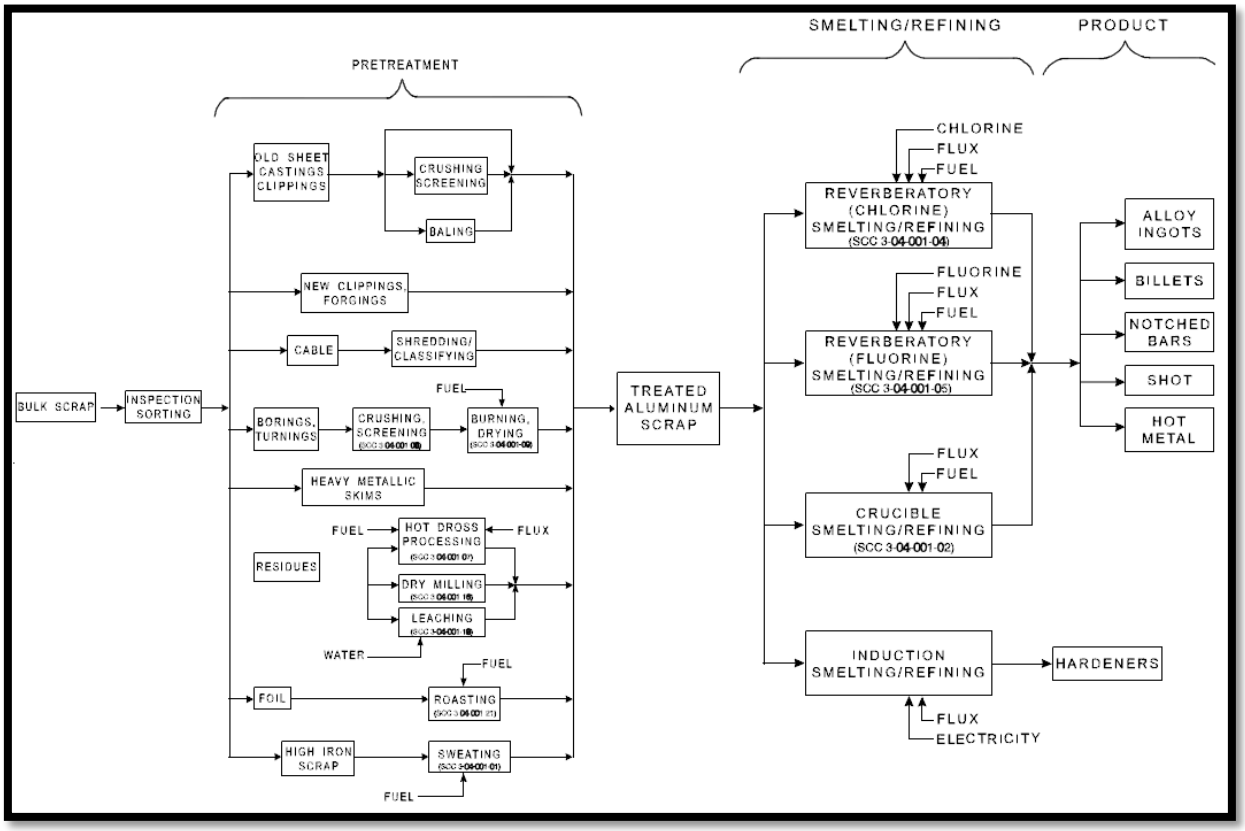


Figura21. Esquema básico del proceso de reciclaje del aluminio, modificado de (USEPA, 1986b)

Las **materias primas** típicas son la chatarra del mismo proceso, latas de bebidas usadas (LBUs), papel de aluminio, piezas hechas por medio de extrusiones o moldeo, virutas, láminas, chatarra comercial entre otros. Además de las fuentes anteriores, también se recupera aluminio de escorias salinas y superficiales (USEPA, 1998a), (BREF, 2005).

El **pretratamiento** de la chatarra involucra distintas técnicas y vías, por lo general, se recurre a la separación previa y clasificación de materiales para eliminar contaminantes (plásticos, papeles, otros metales, madera etc.) y para separar los materiales por el tipo de aleación, disminuyendo así el reproceso posterior, la limpieza tradicional, hecha con agua, detergentes y agentes limpiadores comunes, se hace para librar a la chatarra de polvos, excesos de grasa, pegamentos, tierra y otros contaminantes “fáciles de eliminar”. La limpieza mecánica incluye etapas de triturado, molienda, tamices, tamices vibratorios entre otros, seguida de separación magnética para eliminar restos de hierro. La limpieza piro metalúrgica utiliza energía calórica para eliminar contaminantes, incluye técnicas como el rostizado, sudado y la catalítica, la limpieza hidrometalurgia implica el uso de agua, mediante técnicas de separación en medio denso, usado para separar otros materiales de diferente densidad (como el Fe y el Cu) y lixiviado para recuperar aluminio de escorias y natas (USEPA, 1998a).

Los **fundentes utilizados** en la fundición tienen la función de facilitar el proceso en diferentes formas. Por ejemplo los cloruros de sodio y potasio y algunos fluoruros evitan la oxidación del metal al formar una capa de material en la superficie que lo protege (natas o escoria) y son escoriantes también (ayudan a eliminar impurezas), los gases de hornos contienen HCl y cloruros por consiguiente (BREF, 2005).

Los **hornos de fusión** varían mucho, siendo los más comunes los rotatorios y de reverbero ya que pueden manejar una amplia gama de materias primas (secundarias). Los hornos rotatorios pueden incluir un mecanismo basculante que puede reducir la cantidad de fundentes necesarios. Los hornos de inducción y los llamados “meltower” se utilizan para materiales de aluminio más limpias. Los hornos de reverbero se ayudan frecuentemente con un pozo lateral con un sistema de bombeo (mecánico o electromecánico) para transportar el metal fundido a un pozo de carga, facilitando la fusión de partículas pequeñas. También es posible utilizar bombas y centrifugas construidas especialmente para aguantar las temperaturas manejadas. Del horno de fusión sale el metal líquido y las **escorias y/o natas** que se eliminan (la nata se diferencia de la escoria porque el contenido de metal útil es mucho mayor) (BREF, 2005).

En el **horno de retención**, comúnmente uno de reverbero (igual que para el aluminio primario) se lleva a cabo el proceso de **refinación**, que incluye la **desgasificación**, inyectando N_2 y/o Ar, el uso de Cl_2 (gas) ayuda a eliminar el magnesio que es un contaminante (aleante) muy común en la chatarra, también se puede usar el AlF_3, NaF, KF en vez de cloro. La ventaja es que estas sales se pueden recuperar posteriormente de la escoria salina (BREF, 2005).

Los grandes lingotes, billets y planchones se **moldean** igual que para el aluminio primario, para el caso del aluminio, el moldeo en lingotes (pequeños) es más común y surte a empresa de moldeo (como la metalmecánica automotriz y aeronáutica), algunas empresas trasladan el metal fundido en contenedores aislados especiales, directo a las instalaciones de sus clientes (BREF, 2001b).

Las **natas** (escorias superficiales en algunos textos) se generan cuando se funde aluminio y no se utiliza un fundente protector, por lo que se forma una capa superficial de óxido que contiene entre un 20 y un 80% de aluminio, estas son recogidas del horno y tratadas inmediatamente para recuperar el metal y reducir las emisiones de contaminantes, entre los tratamientos se incluyen el enfriamiento con gas inerte, el prensado en caliente, tratamientos hidrometalúrgicos para lixiviar el aluminio entre otros. Las natas ya más frías se llevan a un horno (generalmente rotatorio) para ser fundidas de nuevo y purificadas, por ejemplo, usando fundentes salinos o con técnicas de separación como la molturación (BREF, 2005).

Las **escorias salinas** se recuperan también, enviándose a un molino para hacerlas más manejables, luego se disuelven en agua para que los cloruros pasen ésta y generen una salmuera, dejando el óxido de aluminio insoluble y otras partículas metálicas más finas que por lo general no es económicamente viable reciclarlas (su volumen es muy reducido), la salmuera se envía a un filtro para eliminar restos de óxidos y luego se envía a evaporación y cristalización para recuperar los cloruros de sodio y potasio y volverlos a usar en el proceso. Los sólidos residuales incluyen óxidos de Ca, Mg y Al (hasta un 65% del total de sólidos), también puede haber sulfatos, cloruros y nitratos. Si existe la posibilidad de vender estos sólidos, es necesario un proceso posterior para separarlos y purificarlos, al menos para obtener un producto de interés (como el Al_2O_3). Durante este proceso se liberan gases que incluyen el NH_3, CH_4, H_2 y PH_3 (fosfina) (BREF, 2005).

Los productos de aluminio secundario son los mismos que los de aluminio primario. Para el caso de los **planchones, perfiles o billets**, se moldean en máquinas verticales, utilizando moldes de metal refrigerados por agua y una mesa de retención en la parte inferior de éstos. La mesa baja a medida que se forma la pieza. También se puede utilizar **moldeo continuo con moldes de arena** como los ya vistos para hierro y acero (BREF, 2005).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA OBTENCIÓN, FUNDICIÓN, REFINACIÓN, AFINACIÓN, COLADA, MOLDEO, LAMINACIÓN DE ALUMINIO Y ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO

ALUMINIO PRIMARIO

El **consumo de energía** para la digestión y calcinación en la producción de alúmina depende de la composición de la bauxita, del tipo de digestores y calcinadores empleados. Aproximadamente se utiliza de 8 a 13.5GJ por tonelada de alúmina producida. Los consumos de insumos y materias primas para producir una tonelada

de alúmina son: Bauxita de 1,970 a 2,225kg, NaOH (solución al 50%) de 33 a 160kg, CaO de 35 a 110kg, agua de 1 a 6m^3 (BREF, 2005).

La etapa de electrólisis tiene una demanda mayor, necesitándose los siguientes consumos por tonelada de aluminio primario obtenido. La información que se puede apreciar en el siguiente recuadro.

Recuadro 18. Entradas y consumos del proceso de producción de aluminio primario mediante reducción electrolítica de la alúmina. Tomado de (BREF, 2005)

Parámetro	Precocción	Søderberg
Alúmina - kg/t Al	1.900 – 1.940	1.900 – 1.940
Malla anódica - kg/t Al	400 – 440	
Pasta anódica - kg/t Al		500 – 580
Al F_3 - kg/t Al	15 – 25	15 – 25
Vida de los cátodos - años	5 – 8	5 – 8
Energía eléctrica para electrólisis - kWh/kg Al	12.9 – 15.5	14.5 – 17.0
Hierro colado para planta de varillaje - kg/t Al	1.0 – 3.0	
Pasta de fijación y collar - kg/t Al	0 – 25	
Consumo eléctrico total - kWh/kg Al*	14.0 – 16.5	15.0 – 18

*Incluye la pérdida del rectificador, control de contaminación y consumo auxiliar, los datos energéticos fueros suministrados por la industria de aluminio secundario europeo, la producción de ánodos representa aproximadamente 5.5MJ/ton

Para el caso de la sección de moldeo, se tienen las siguientes entradas y consumos

Recuadro 19. Entradas y consumos de la sección de colada (para moldeo o laminación), tomado de (BREF, 2006)

Parámetro	Rango
Escorias superficiales producidas - kg/t Al	10 – 25
Fundentes - kg/t Al	0 – 1.5
Gases - kg/t Al	0 – 6.0
Viruas, etc. - kg/t Al	0 – 3
Agua - kg/t Al	200 – 12.000
Energía de homogeneización MJ/t Al	500 – 1.200
Energía de la Sección de Moldeo - MJ/t Al	800 – 1.900*

*No incluye la fusión del metal frio.

Durante la elaboración de **aluminio primario** existen las siguientes fuentes de emisiones a la atmósfera claramente distinguibles:

1. Secado y molienda de la bauxita (partículas del material, más los gases de combustión según el combustible usado, si el secado es indirecto, éstos no se mezclan con las partículas de bauxita).
2. Cámara de sedimentación del efluente de digestores (lodos rojos con $NaAl_2OH$ y otros óxidos metálicos).
3. Gases de calcinación y calentamiento para producir alúmina (partículas y fluoruros).
4. Gases de proceso de la cocción de ánodos (partículas, compuestos de flúor, alquitranes, compuestos aromáticos poli cíclicos).
5. Gases de proceso de celdas electrolíticas (ver abajo).
6. Crisoles de la celda gastados (residuos de revestimiento con carbono, material refractario y residuos del baño).
7. Desgasado (H_2, Cl_2 si se usa en exceso, N_2, Ar).
8. Colada (para laminación o moldeo).

Las emisiones de la etapa de reducción electrolítica de la alúmina son (BREF, 2001c):

1. Fluoruros (principalmente HF).
2. Perfluorocarbonos (principalmente CF_4 y C_2F_6 no se pueden capturar una vez formados, solo se puede reducir su formación).
3. Hidrocarburos aromáticos poli cíclicos (igual que los alquitranes).
4. Alquitranes (muy pocos en plantas de electrodos recocidos, mayores en las instalaciones de electrodos soderberg, se pueden controlar con lavadores).
5. SO_2 y otros compuestos de azufre (los ánodos tienen carbón con 1 a 3.5% de azufre, se forma SO_2, sulfuro de carbonilo (COS), el azufre ayuda a evitar problemas por vapores de sodio).
6. Polvos (principalmente formados por alúmina y criolita).
7. Compuestos metálicos.
8. NOx (debido a la presencia de nitrógeno en el ánodo).
9. Compuestos de carbono (el CO se produce por la reacción retrograda entre el aluminio y e CO_2, lo que reduce la eficiencia del proceso.
10. Dioxinas y furanos si se usan electrodos de grafito, también se asocian al uso de electrodos de carbono aunque los niveles de emisión son muy bajos, insignificantes comparados con los vistos en el reciclaje de aluminio (PNUMA, 2005).

Las emisiones que se producen desde las células electrolíticas y a través de la ventilación de la sección de crisoles dependen también de la eficiencia de los sistemas de control de emisiones. La obtención de aluminio primario genera importantes cantidades de gases de efecto invernadero como el CO_2 y los compuestos fluorados de carbono (mayor efecto invernadero) (BREF, 2001b).

Puesto que la producción de aluminio primario es un proceso seco, se generan

pocas aguas residuales, limitándose al agua de refrigeración, las aguas pluviales que arrastran polvos y algún otro contaminante y la de los lavadores de gases de la ventilación de crisoles. La producción de ánodos puede producir agua residual usada en la refrigeración. El agua recuperada del lodo rojo es muy alcalina pero se recicla a la planta. La electrolisis es un proceso seco y no se generan emisiones de agua (BREF, 2005).

Las **emisiones al agua** incluyen partículas suspendidas, sulfatos, fluoruros y compuestos aromáticos poli cíclicos provenientes de los lavadores húmedos y del agua pluvial que arrastra contaminantes en las aéreas de proceso (BREF, 2005).

Los **residuos sólidos** incluyen el lodo rojo producido durante la extracción de alúmina a partir de bauxita. Normalmente es alcalino y contiene de 1 a 12kg de NaOH por tonelada de alúmina producida. Por estas características debe de manipularse adecuadamente y con cuidado. Actualmente la forma de manejarlo como residuo es mediante disposición final en celdas especialmente hechas para ello, por lo general, cerca de la planta de aluminio primario o en instalaciones especializadas (BREF, 2001c).

También puede producirse una **sal** al eliminar impurezas de la lechada de digestión, ésta, si es adecuadamente procesada es un subproducto valioso ya que es fuente de metales como vanadio y telurio (BREF, 2001c).

Los revestimientos del crisol tienen una vida útil de 5 a 8 años, la cantidad de residuos de este material (revestimiento de crisol consumido o RCC) son aproximadamente de 20 a 30kg por tonelada de aluminio producido. El RCC se considera conformado por dos fracciones, la del carbono y la del material refractario, el primero es el cátodo de la celda y el resto son materiales aislantes que protegen la estructura del tanque. Estas fracciones se separan al desmontar el cátodo, que también tiene material residual del baño, barras de acero usadas para la conducción de energía eléctrica y escamas de aluminio metálico (BREF, 2001c).

Los materiales se pueden reciclan para volver a usarse en el proceso (o tratarse como desechos), los compuestos que generan problemas son el fluoruro y el cianuro solubles. Además la humidificación de este residuo (el RCC) produce lixiviados alcalinos y libera pequeñas cantidades de NH_3 y PH_3. Estos contaminantes generalmente se asocian más al residuo de carbono del RCC y las partes refractarias en contacto con éste (BREF, 2001c).

Las escorias y natas del proceso representan de 15 a 20kg por tonelada de aluminio producido, conteniendo hasta el 80% en aluminio por lo que se tratan para recuperarlo.

El acero de la planta de ánodos se funde normalmente en un horno de inducción para poderlo utilizar de nuevo ya que está contaminado con fluoruros, este proceso es otra fuente de emisiones de HF y fluoruros además de otros contaminantes propios de esta actividad (BREF, 2005).

ALUMINIO SECUNDARIO

Las **emisiones a la atmósfera** generada durante el reciclaje del aluminio son las siguientes:

1. Polvos y humos,
2. Compuestos metálicos,
3. Compuestos orgánicos como COVs, dioxinas, furanos,
4. NOx,
5. SO_2,
6. HCl y HF.

Las emisiones del pre tratamiento de chatarra de aluminio son similares a los de la chatarra de hierro y acero antes vista (asumiendo que está sucia con grasas, lubricantes, pinturas etc.).

El combustible utilizado en los hornos es el responsable de una parte considerable de las emisiones de gases, otra proviene de las impurezas del material de alimentación, parte del polvo es debido a que este material llega junto con la chatarra y los vapores salinos llevan en su seno, una cantidad de partículas considerable.

Para **controlar las emisiones** se cuenta con técnicas de captura de gases conocidas y usadas ampliamente en la industria (no solo la metalúrgica). La extracción de vapores es un elemento importante ya que puede formarse humo y polvos provenientes de los contaminantes de la alimentación y de la fusión y combustión. Para poder controlar eficientemente las emisiones de gases y polvos en los hornos es importante tomar en cuenta su diseño para identificar los puntos de emisión, además de considerar la instalación de diferentes sistemas de reducción de emisiones, sobre todo durante la carga del horno. El uso de sistemas o vehículos herméticamente cerrados, conectados a la compuerta del horno, cuando está bien diseñado evita estas emisiones (BREF, 2001c).

El otro aspecto importante de generación de gases y polvos es la combustión de recubrimientos de la chatarra durante el pretratamiento. Los sistemas de control de estas emisiones se deben de diseñar para manejarlas adecuadamente. Las emisiones fugitivas pueden significativas si no se diseñan adecuadamente los sistemas de captura (BREF, 2005).

Las emisiones de **polvos y metales** van asociadas y se producen debido a la combustión de combustibles para los hornos, de la chatarra y por los fundentes utilizados. Algunos metales se volatilizan durante la fusión y forman polvo, otros tienen actividad química y ayudan a catalizar la formación de dioxinas y furanos (en los gases calientes) por la presencia de compuestos de carbono y cloro. El uso de sistemas de poscombustión ayuda a reducir significativamente estos compuestos; la inyección de sustancias como carbono, bicarbonato de sodio o cal también ayuda al control de emisiones aunque se tienen pros y contras en cada caso. El uso de filtros

de bolsas o de cerámica (muy eficientes) con corta chispas, sirven bien para eliminar la mayor parte del polvo, teniendo emisiones de 0.6 a 20mg/Nm^3. Los quemadores recuperativos sirven para generar energía útil a partir de los gases de poscombustión generados, ayudando a ser más rentable la operación (BREF, 2005).

Los **compuestos orgánicos derivados de la combustión incompleta** del combustible y del contenido orgánico del material de alimentación son la fuente de estos compuestos. Para mejorar la combustión se recurre al control adecuado de los quemadores y hornos. Para tener un buen control es importante tomar en cuenta la velocidad de alimentación y de combustión en estos equipos. Un pretratamiento adecuado de la chatarra reduce significativamente estas emisiones en hornos de fusión. El uso de cloro gas o de sustancias cloradas proporciona el cloro que puede acabar en la formación de dioxinas y furanos. Los sistemas de poscombustión son la mejor manera de destruir compuestos orgánicos producidos en el horno o en el pretratamiento de la chatarra que pueden combinarse con la inyección de sustancias (como carbono) y filtros (BREF, 2001c).

La "**síntesis de novo**" es un fenómeno que ocurre en los gases de combustión que se enfrían, consiste en la formación de dioxinas (y menor grado de furanos) a una temperatura entre 250 a 500ºC, las partículas finas de carbón reaccionan con cloruros inorgánicos e inorgánicos, la presencia de pequeñas cantidades de metales como el Fe y Cu (fáciles de encontrar en estos escenarios) cataliza la reacción (Government of Japan, 2005). Aunque las dioxinas se destruyen a una temperatura mayor a los 850ºC en presencia de oxígeno, la síntesis de novo todavía es posible ya que los gases se enfrían dentro de la ventana de formación antes descrita. Esta ventana también puede estar presente en sistemas de eliminación de partículas y partes frías del horno (como en la zona de alimentación) (BREF, 2005).

La síntesis de novo puede ocurrir en el tratamiento piro metalúrgico de la chatarra y en los hornos de fusión. Para controlarse estas emisiones se puede inyectar carbón activado en la corriente de gases para adsorber estos contaminantes, estos polvos luego pueden ser filtrados. Sistemas de poscombustión con enfriado "rápido" de gases de salida puede destruir las dioxinas y furanos formados y reducir la venta de (re)formación posterior. La eliminación de emisiones de polvos con metales también ayuda a reducir estas emisiones. Además existen técnicas experimentales que probablemente se incluyan de forma comercial en los años que vienen (PNUMA, 2005), (Government of Japan, 2005).

Las emisiones de dioxinas y furanos varían según el tipo de horno utilizado. El tipo de horno con más emisiones es el de reverbero de pozo abierto con un promedio de 0.38 ng EQT-I/Nm^3. Se cree que estos resultados se relacionan con el hecho de que es el único diseño de horno que permite la introducción de grandes trozos de material de desecho, y este material suele ser el más contaminado con compuestos orgánicos que pueden contribuir a la formación de PCDD/PCDF (Government of Japan, 2005).

Respecto a los hornos de retención (o conservación), está sujeto a los mismos

principios, únicamente que en él, por lo general no se realiza la eliminación de escorias y natas y en ocasiones, su configuración lo hacer ser menos contaminante que los hornos de reverbero que los alimentan. Para aleaciones “duras” se usan hornos de inducción eléctrica y por lo general son más pequeños que los hornos de fundido, tienen mejor control entre otros factores (USEPA, 1986a). La combinación más adecuada de técnicas para eliminar o reducir las dioxinas y furanos varía según el centro de trabajo y sus condiciones particulares. En la Unión Europea hay instalaciones de metal secundario (Al, Zn, Pb etc.) que han logrado emisiones de menos de 0.1 ng EQT-I/Nm^3 (BREF, 2005).

Las Naciones Unidas, en un estudio sobre emisión de dioxinas y furanos en la industria (con miras ayudar a los estados nacionales a implementar un inventario de estas emisiones) mencionan que la emisión de estos contaminantes durante el tratamiento de la chatarra de aluminio con retención simple de polvos es de 150µ I-TEQ/ton de Al secundario producido, si se cuenta un tratamiento bien controlado y con un buen sistema de control de emisiones la emisión es de 35µ I-TEQ/ton de Al secundario producido, si además del buen control de tratamiento y un buen sistema de control de emisiones de inyecta cal la emisión es de 1µ I-TEQ/ton de Al secundario producido, para plantas simples (secado de virutas) la emisión es de 5µ I-TEQ/ton de Al secundario producido. Para plantas de aluminio secundario con desengrasado térmico, horno rotativo, postcombustión y filtro de manga, la emisión es de0.35µ I-TEQ/ton de Al secundario producido (PNUMA, 2005).

El **dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno** se producen en sistemas de combustión en hornos. Por lo general las emisiones son poco significativas y se reducen aun más utilizando quemadores de bajo nivel de NOx y combustibles bajos (y ultra bajos) en azufre. Los quemadores de oxicombustible (usan corrientes de oxígeno en vez de aire) reducen mucho más la emisión de NOx aunque hay que considerar que los gases de salida tendrán una temperatura mayor y esto puede generar el efecto opuesto si no es previsto en el diseño (BREF, 2005).

La emisión de **HF, HCl y cloruros** está asociada al uso de sustancias cloradas (o cloro gas) para eliminar el hidrógeno y el magnesio del aluminio. Actualmente se utilizan hornos rotatorios en los que no se usan sustancias cloradas para este fin. Si hay cloro en exceso (cualquier fuente), se emite cloruro de aluminio en los vapores, el cual se puede hidrolizar para formar HCl. Algunos centros de trabajo usan lavadores húmedos o secos o semisecos para eliminar estos compuestos. El buen control de proceso y uso de cloro y gases inertes disminuye estas emisiones. El uso de fundentes salinos también genera más vapores y polvos finos que contienen cloruros metálicos. El uso de fluoruros para eliminar el magnesio y como fundentes puede producir HF y fluoruros en menor proporción (BREF, 2005).

Las emisiones a la atmósfera típicas de la producción de aluminio secundario se pueden ver en el recuadro siguiente.

Recuadro 20. Resumen de emisiones a la atmosfera generadas al procesar aluminio secundario, armado con varias partes del documento (BREF, 2005)

Emisión	Unidad	Secado de virutas	Fusión en horno de inducción[1]	Fusión en horno rotatorio[1]	Fusión en horno de reverbero con pozo lateral[1]	Fusión en horno con solera en pendiente[1]
Partículas	mg/Nm^3	<5 a 50	<1 a 35	1 a 30	<0.1 a 35	<5 a 50
HF	mg/Nm^3	<5	0.1 a 5	0.1 a 5	0.1 a 5	<5
Cloruros	mg/Nm^3	<5	1 a 5	<1 a 5	<1 a 5	1 a 5
HCl	mg/Nm^3	3 a 40	0.1 a 40	0.1 a 40	0.5 a 40	30 a 40
SO_2	mg/Nm^3	15 a 530		5 a 520	0.5 a 515	10 a 530
NO_2	mg/Nm^3	40 a 420		50 a 450	15 a 450	20 a 420
Dioxinas	ng/Nm^3	<0.1 a 1	<0.1 a 1	<0.1 a 1	<0.1 a 1	<0.1 a 1
COVs	mg/Nm^3	10 a 57		5 a 90	2 a 55	5 a 57
Energía[2]	GJ/ton	3.5 a 5.2	2 a 8	4 a 12	3.3 a 8.0	2.3 a 3.8

1 Después de la alimentación
2 Las unidades son en GJ por tonelada de viruta para la primera columna, después es por tonelada de Al fundido

Las **emisiones al agua** en la producción de aluminio secundario son pocas porque el proceso es esencialmente seco. La generación de aguas residuales se limita normalmente al agua de refrigeración que por lo general se recicla completamente, solo reponiendo las pérdidas por evaporación y purga (3 a 5% por ciclo). El agua de lluvia puede estar contaminada al caer sobre las zonas de almacenamiento abierto de materias primas como chatarra aceitosa y otros sólidos depositados. Los valores típicos de este caso son <0.03kg/ton de Al para los sólidos suspendidos. Si se utilizan sistemas húmedos de tratamientos de gases, es posible que si se generen cantidades mayores de agua residual cuyas características pueden variar (BREF, 2005).

Los residuos sólidos de proceso y otros desechos incluyen las escorias superficiales de los hornos de retención y tratamiento, el volumen típico de estos residuos es de 15 a 20kg/ton de aluminio producido. Este residuo contiene una cantidad importante de aluminio por lo que se somete a tratamientos para recuperarlo (molturación y clasificación con aire por ejemplo). Los sólidos del tratamiento de escorias salinas pueden ser fuente de óxidos de metales si se procesan adecuadamente. Puede haber emisiones de polvos y fosfina (PH_3) de estos procesos. (BREF, 2005). Cuando las escorias superficiales están en almacenamiento puede reaccionar con la humedad del aire y producir NH_3 y otros gases. También se pueden utilizar como subproducto en otras partes de la industria del aluminio secundario (BREF, 2005).

Los filtros usados también son un residuo. En algunos casos se utiliza bicarbonato de sodio para limpiar los gases, del tratamiento de escorias salinas se generan residuos sólidos también aunque su volumen es menor. Los revestimientos de los hornos son otros residuo generado que por lo general se pueden reciclar para elaborar nuevos materiales del mismo tipo, comúnmente se tienen que limpiar de los residuos que pueda tener (BREF, 2005).

En el recuadro siguiente se presenta un resumen de residuos generados en la

producción de aluminio secundario.

Recuadro 21. Resumen de generación de residuos sólidos en la obtención de aluminio secundario, tomado de (BREF, 2005)

Residuo	Origen	Volumen	Tratamiento	Comentarios
Escoria salina	Fusión	Hasta 500kg por ton de Al	Recuperación hasta óxidos, sales y Al	Se debe evitar desecharlos en vertederos
Polvo de filtro	Limpieza de gases de salida	Hasta 35kg/ton de Al 0.1 a 10kg/ton de Al en horno de pozo cerrado	Pre tratamiento y desecho en pozo, uso en industria del acero, reacondicionamiento parcial con escoria	Debe evitarse el desecho en superficie. tratamiento térmico y neutralización
Revestimiento de horno	Horno de fusión	Hasta 2 kg/ton de Al	Posible reciclado, si no lixiviación y luego a vertedero	Se debe de reciclar, residuo útil para moldeo por inyección
Escorias superficiales	Los hornos que no usan sal. Limpieza de hornos de fundición y segmentos de colada	25 kg/ton de Al aproximadamente 40 a 80kg/ton de Al si se usa un horno de pozo cerrado	Fundición en horno rotatorio. Se recupera, se peletiza y se usa en hornos de tambor rotatorio, la escoria en polvo se puede usar para recuperar escoria salina.	Debe de reciclarse o reusarse lo más posible, no se debe desechar en vertederos.

Durante el tratamiento de escorias salinas se emiten partículas en el orden de 10 a 40mg/Nm^3, 300 a 700kg/ton de escoria superficial y se utilizan de 300 a 800MJ/ton (BREF, 2005).

En los residuos sólidos también puede haber dioxinas y furanos que según el estudio de las Naciones Unidas al respecto, va de 100 a 400µ I-TEQ/ton de Al secundario producido, según el control del proceso y los sistemas de control de emisiones implementados (PNUMA, 2005).

7P y 7M. LAMINACIÓN DE OTROS METALES NO FERROSOS (INCLUYENDO EL COBRE Y SUS ALEACIONES)

Estos procesos son, en lo general, parecidos a los que se llevan a cabo para laminar productos de hierro y acero, variando en las condiciones de operación (temperaturas, flujos de materiales, etc.).

8J y LK. FABRICACIÓN DE MAQUINARIA Y EQUIPO PARA DIVERSOS USOS INDUSTRIALES Y PARA USO AGRÍCOLA Y DE GANADERÍA

La fabricación de estas máquinas va de acuerdo a los requerimientos específicos de cada caso, para hacerla, se confeccionan las partes individuales partiendo de placas, tubos y vigas de diversas aleaciones, a continuación se presenta un esquema

representativo de la forma de fabricarlas.

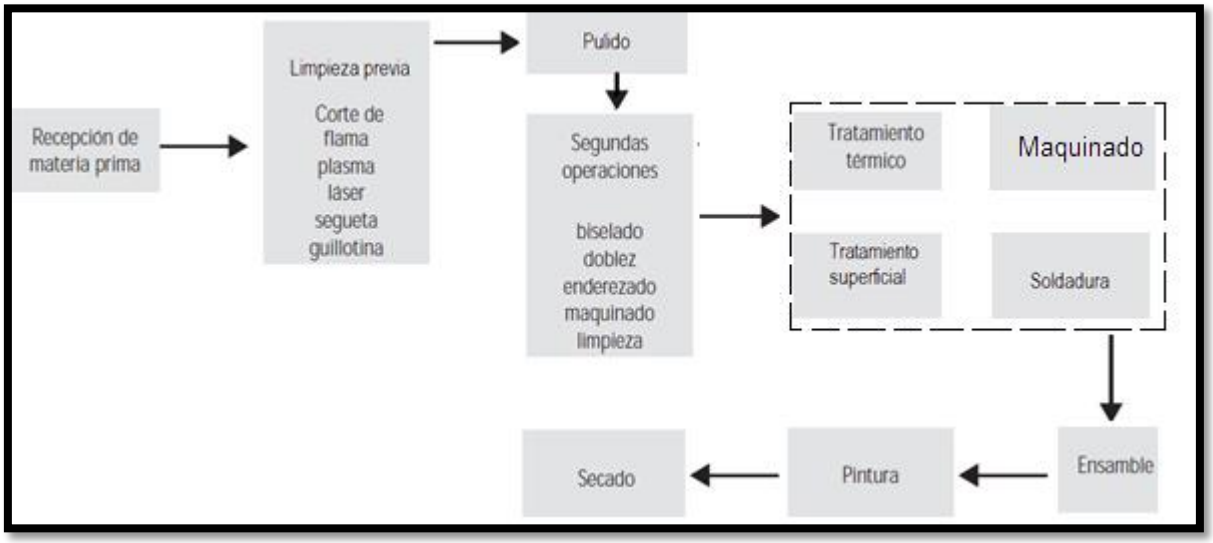


Figura 22. Esquema de la fabricación de maquinaria y equipo para diversos usos industriales, hecho a partir de muchas fuentes, tomando como base el arte de (SEMARNAT, 2007)

Nota: Las operaciones de tratamiento térmico, maquinado, tratamiento superficial y soldadura pueden tener secuencias diferentes en cada caso (piezas diferentes, empresas diferentes, tecnologías diferentes), el diagrama mostrado se hizo así con fines explicativos únicamente.

Las **materias primas** que generalmente se usan son la placa de algún tipo de aleación de acero (o alguna otra si es necesario), esta puede ser producida en una fundición que lamine el material fundido, se revisa que el material cumpla con las especificaciones adecuadas (certificados, si es necesario, pruebas de composición) (SEMARNAT, 2007).

Antes de iniciar cualquier operación, las placas se **limpian**, ya que necesitan estar libres de impurezas como grasas y polvos, para conseguir esto la placa se lleva por rodillos a una cámara en donde es golpeada por una granalla (SEMARNAT, 2007).

Una vez que la placa esta lista, se lleva a un área en donde, según sus características, se le aplica una **técnica de corte** para formar la parte específica de la máquina en construcción. Previamente se hizo una descripción sobre estas técnicas y su impacto ambiental.

Una vez se hacen los cortes necesarios para obtener las piezas, si es necesario (según el tipo de corte) se aplica el **pulido** a dichas piezas para eliminar residuos y posibles imperfecciones.

Una vez las piezas han sido cortadas, se pasan a una **segunda etapa de**

operaciones para ajustarlas para su función en la estructura de la máquina que van a integrar, estas pueden ser (Bagur, 2002), (SEMARNAT, 2007):

- Doblado. Consiste en cambiar el ángulo de una superficie, se puede hacer mediante máquinas hechas especialmente para esta función, dependiendo de la maquina a construir, el doblado se puede hacer en el momento de montarla pieza.
- Maquinado. Se define como el proceso para remover material de una pieza básica para hacerla útil a un fin especifico, algunas de las técnicas de maquinado son el fresado, biselado, torneado, barrenado, rimado, rectificado, trozado entre otros, pudiendo ser en seco o con la ayuda de un fluido refrigerante (generalmente agua, en algunos casos, algún aceite) (SEMARNAT, 2007).

Ya que las piezas están listas, se pueden someter a un **tratamiento térmico** (previamente descritos en el presente documento) si es necesario, éste ayuda mucho a mejorar las propiedades mecánicas de la pieza, usualmente se utiliza el templado.

Después de la secuencia de tratamientos aplicados, la pieza se puede pasar a **maquinado** nuevamente (incluso entre tratamientos a veces) y luego a un tratamiento superficial que para el caso, uno de los más frecuentes es el **fosfatizado** (descrito con más detalle en la guía de la industria química, en tratamientos químicos superficiales), ya que prolonga por mucho la vida útil de las piezas ya que le dan a la superficie propiedades NO-metálicas por tanto, no conductivas).

Una vez que las piezas están listas, se pasan al área de **soldadura** (previamente descrita en este documento), que puede ser un taller en donde se ensamblen partes de la maquinaria, que posteriormente se monten en ella o puede ser directamente en el área de armado y ensamblado de la máquina.

Una vez que todas las piezas están listas o las secciones de la máquina han sido soldadas y traídas al **tren principal de armado y ensamblaje**, se integran a la máquina, es común que en esta se incluya la soldadura de piezas (a la estructura) también.

Cuando es necesario, a las piezas se les aplica una capa de **pintura**, que se constituye de capas de diversos materiales para brindar una mayor protección y decoración a la pieza. La pintura generalmente se aplica después del tratamiento superficial, ya sea a la pieza individual o a la maquina ya armada.

Una vez que la pieza o la maquinaria esta armada y pintada, se pasa a un proceso de **secado**, que puede ser al aire libre o con aire caliente.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE MAQUINARIA Y EQUIPO PARA DIVERSOS USOS INDUSTRIALES Y DE USO AGRÍCOLA Y DE GANADERÍA

Los contaminantes producidos durante el **corte de metales** describieron previamente en este documento.

Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes al **fosfatizado**, se pueden ver en la sección la guía del sector químico, en “tratamientos químicos superficiales”.

En el **pulido** de las piezas se pueden generar polvos y partículas suspendidas. En las **segundas operaciones y maquinado** se pueden generar virutas, rebabas y polvos, y residuos líquidos constituidos por algún aceite (si es el caso), por ello después de realizar estas operaciones generalmente se aplica una limpieza que puede ser con aire, arena o si es necesario con algún polvo abrasivo. Las maquinas que hacen estas operaciones desechan aceites lubricantes gastados (al menos algunas de ellas) (Bagur, 2002). Los contaminantes de la secuencia de etapas correspondientes al **tratamiento térmico y soldadura**, se explicaron previamente.

Del **pintado** se pueden desprender polvos, aerosoles, vapores de los solventes, el riesgo aumenta si se realiza atomizando la pintura al aplicarla, algunos de los solventes utilizados en pinturas pueden incluir el benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Los pigmentos de las pinturas están hechos a base de metales como el Cd, Cr, Cu, Pb, Zn (en polvo), Se, Mo, Ti, Ba, Al (polvo) y Fe, también los hay de origen orgánico como el negro de humo, entre otros (CNMA, 1998). En el caso de utilizar aire caliente para el **secado** se pueden generar gases de combustión, cuya composición exacta depende del combustible utilizado.

ND, 7Z, M8 y A2. FUNDICIÓN Y MOLDEO DE PIEZAS DE MATERIALES NO FERROSOS, FABRICACIÓN DE HERRAMIENTAS DE MANO, FABRICACIÓN DE TROFEOS Y MEDALLAS, ACUÑACIÓN DE MONEDAS (SI INCLUYEN PROCESOS TÉRMICOS O DE FUNDICIÓN)

Las actividades industriales que corresponden a los subsectores antes referidos, tienen una gran similitud con las de fundición y moldeo de hierro y acero que se describieron previamente. Únicamente variando en las condiciones de operación, principalmente la temperatura de fusión de metales no ferrosos (menor a la del hierro y acero), en el detalle de la colada, ya que son piezas de características diferentes y en algunos casos, en la aplicación de tratamientos de mejora posteriores.

Nota: En el caso de la descripción de la fundición de hierro y acero, se detallan las etapas de afinación y refinación, para el caso del aluminio, la obtención, la refinación y afinación se hacen en la subsección titulada “Obtención, fundición, refinación, afinación, colada, moldeo, laminación de aluminio y elaboración de electrodos de carbono” en la sección de “metalurgia no férrea” de este documento.

SERVICIOS AUXILIARES

Una parte importante en cualquier establecimiento industrial, es el área de

administración y servicios auxiliares. En la industria en general, las características especiales, ubicación, distribución e incluso la existencia misma dentro de cada sitio de trabajo, varían ampliamente según las necesidades y condiciones particulares, por lo que no es posible elaborar un diagrama general. Para el presente documento se consideró incluir, sólo de manera general, los siguientes elementos:

- Laboratorios,
- Tanques de almacenamiento de insumos,
- Vehículos de transporte y carga usados,
- Almacén temporal de residuos peligrosos,
- Planta desmineralizadora,
- Planta de tratamiento de aguas residuales,
- Calderas,
- Planta auxiliar de generación de energía eléctrica,
- Mantenimiento,
- Servicios generales,
- Sistemas de gases (H_2, N_2, Ar, O_2),
- Sistemas de refrigeración (criogénica),
- Sistemas contra incendios (H_2O),
- Sistema neumático,
- Torres de enfriamiento de agua,
- Motores de compresores.

Laboratorios. Se encargan del control de calidad de las materias primas e insumos, de las pruebas de fenómenos de interés (flotación, separaciones, actividad etc.), identificación de residuos, apoyo a los procesos productivos para hacer ajustes y para tomar decisiones.

Tanques de almacenamiento de insumos. Son recipientes propiamente adecuados para almacenar los insumos utilizados en las actividades productivas y de mantenimiento como: solventes de proceso (para desengrasado) y de mantenimiento, agentes para el control de la corrosión e incrustación de sales, sustancias para la flotación (colectores, depresores, reguladores, tensoactivos, etc.), acetileno (corte de metales), aceites hidráulicos para las máquinas y para formular emulsiones usadas en el proceso de laminación entre otros.

En el caso de almacenar solventes y otros compuestos orgánicos puede haber emisiones de compuestos orgánicos totales (TOCs), compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos orgánicos no volátiles (noCOVs) y compuestos inorgánicos que provienen de la operación normal y del manejo de éstos, el AP-42 en su sección 7.1 describe estos equipos (tanques horizontales, con techo flotante externo, interno, fijo, a presión, de espacio variable de vapor etc.) así como una forma de estimar sus emisiones por trabajo (operaciones de llenado y vaciado) y por contener líquidos orgánicos volátiles (standing losses), estos involucran un conocimiento de las características principales del tanque, el líquido volátil contenido y manejado, condiciones ambientales y fenómenos de transferencia de materia (y energía), el

software “TANKS” de la EPA, contempla lo mencionado y es de distribución y uso gratuito (USEPA, 2006a).

Vehículos de transporte y carga usados. Como barcos, helicópteros, carros, montacargas, grúas entre otros, generan gases de combustión según el combustible utilizado, el establecimiento es responsable de éstos, por lo que deberá reportar el combustible empleado y las emisiones relacionadas, el AP42 en su volumen II trata sobre la estimación de las emisiones de fuentes móviles.

Para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para transportes. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Almacén temporal de residuos peligrosos. Esta área dependerá de la instalación, puede incluir material eléctrico (balastaras, transformadores, algunos tal vez todavía contengan BPC), piezas de material aislante (algunos pueden contener asbestos), material impregnado con solventes, hidrocarburos, grasas, aceites, contenedores con insumos utilizados en diversos procesos, aceites lubricantes gastados provenientes de molinos de laminación y de equipos rotatorios como compresores, bombas, catalizadores gastados, purgas de torres, tanques contenedores, acumuladores y otros equipos entre otros.

*Planta desmineralizadora***.** Algunas aplicaciones tecnológicas, propias del sector y los equipos de calentamiento como calderas, necesitan que el agua empleada en ellos cumpla con ciertas especificaciones técnicas (básicamente estén libres de sales y metales) para evitar interferencias en los procesos e incrustaciones en tuberías y equipos; por lo que estas plantas pueden ser necesarias en instalaciones de este sector, ellas pueden generar lodos de tratamiento con los metales y sales retirados del agua.

Planta de tratamiento de aguas residuales. Se encargan de eliminar o reducir los contaminantes presentes en el agua que viene de los servicios administrativos, baños y cocina básicamente, para las instalaciones de proceso estas plantas incluyen otras unidades adecuadas para el tipo de influente a manejar, frecuentemente el agua utilizada para lavar gases de proceso necesita tratarse antes de desecharse y/o para reciclarla en el mismo sistema. De ser necesario, se pueden instalar unidades o plantas completas específicas para tratar residuos líquidos de procesos particulares.

Las emisiones al aire provenientes de procesos biológicos de tratamiento, son gases de efecto invernadero, principalmente el metano, que puede ser colectado y utilizado como fuente de energía o por lo menos debe de ser conducido a un quemador elevado para ser destruido, también pueden generarse CO_2 y N_2O aunque en menor grado. Las emisiones al aire de estas plantas se detallan en el AP42, sección 4.3, programa WATERS9 de la EPA, disponible sin cargo, ayuda a estimar estas

emisiones (USEPA, 1998b).

Las descargas (emisiones) de aguas tratadas pueden incluir grasas y aceites, sólidos suspendidos totales, nitrógeno total, fosforo total, metales pesados (como el As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), materia orgánica (medida como DBO) entre otros. Se espera que los parámetros de descarga estén dentro de las regulaciones y normatividad correspondiente, para el reporte de la COA se deben de reportar todos los contaminantes que se existan (o se detecten), no solo aquellos obligados por la ley, los contaminantes no normados se pueden estimar mediante factores de emisión, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.

El uso de agua en procesos metalúrgicos es como fluido de enfriamiento, que se usa una vez y se desecha o se recicla por completo, reponiéndose solo las pérdidas por evaporación y purgas, como fluido en las redes de agua contra incendio (indispensable), para servicios generales, en calderas y como vapor, en operaciones de mantenimiento, como medio en emulsiones usadas en laminación, como medio en torres de lavado (de gases) con sosa cáustica o algún otro compuesto, entre otros.

Nota: El agua de abastecimiento puede traer ya concentraciones de algunos de los “contaminantes” presentes en las descargas, (como por ejemplo metales pesados), algunas instalaciones hacen la medición de especies químicas presentes en descargas y en agua de entrada para estimar qué tanto de dichas especies químicas se “agregó” durante el proceso productivo, la aclaración se hace ante la CONAGUA y se reporta la “emisión” del agua de la descarga en la sección 3.2.3 si la diferencia no rebasa el umbral (en el caso de sustancias RETC), si es igual o mayor a éste, entonces se reporta en la tabla 5.2, para contaminantes no RETC todo reporte va en la tabla 3.2.3.

Calderas y equipos de combustión Las calderas generalmente presentes para proporcionar agua caliente o vapor, además de su uso para el servicio de aseo del personal y la cocina, produce gases de combustión según el tipo de combustible usado y el tipo de equipo empleado. Otros equipos de combustión sirven para proporcionar energía térmica al proceso como calentadores, secadores indirectos, algunos hornos (en general los equipos que queman algún combustible fósil sin que los gases entren en contacto directo con las corrientes de proceso).

El agua para la generación de vapor se acondiciona para evitar la incrustación, algunos de los insumos utilizados son el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH, tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como “morfolina”), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas de tolitriazol entre otros.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de

energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Planta auxiliar de generación de energía eléctrica. Dada la importancia de mantener un proceso continuo, muchas plantas que operan con suministro externo, también cuentan con una planta auxiliar. En algunos casos, se puede aprovechar algunas la recuperación de energía en los procesos productivos para generar electricidad aunque por lo general, la gases como el de alto horno, de coque etc., se aprovechan para generar calor o como insumos en el proceso.

Las plantas auxiliares suelen utilizar combustibles fósiles como diversos tipos de combustóleo, diesel, gas natural, gases de proceso (a veces) entre otros, generando gases de combustión según el tipo de combustible usado y el equipo empleado.

La mayoría de los motores y equipos de una planta trabajan con 440V o 220V y 3 fases, y para el área administrativa, laboratorios y equipos menores se usa una fase y 110V.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Mantenimiento. Hace referencia al área en donde se tienen los equipos, máquinas, herramientas y personal para dar mantenimiento preventivo y correctivo a las partes del proceso. Algunas instalaciones subcontratan estos servicios. Los residuos y emisiones al agua y aire son muy variados según el tipo de industria en que operen, de forma general puede haber solventes, grasas y aceites gastados, estopas, trapos y esponjas con éstos materiales. Otros residuos pueden incluir equipo eléctrico usado (con BPC por ejemplo), lodos de purgas de equipos, escorias de fundición, negros de fundición, soluciones de lavado gastadas (con solventes) entre muchos otros.

Servicios generales. Esta parte incluye servicios administrativos, oficinas, sanitarios,

baños, limpieza general (barrer, trapear, sacar la basura etc.), aire acondicionado, jardinería, etc. Se producen residuos sólidos municipales, en el agua puede haber restos de materia orgánica (fecal principalmente), detergentes, jabón, líquidos de limpieza y papel.

Cada establecimiento puede elegir como subdividir y reportar los servicios auxiliares que posee, sin perder de vista que la afectación ambiental de estos es el principal criterio para reportarlos dentro de la COA.

Sistemas de gases. En procesos metalúrgicos, se utiliza principalmente para favorecer la mezcla y desgasado del metal caliente, lo que ayuda a obtener materiales con mejores propiedades. También se utilizan para crear y mantener atmósferas no oxidantes y protectoras en tratamientos térmicos. Los principales gases utilizados son el N_2, Ar, H_2. Algunos sistemas contra incendio pueden imcluir N_2 o CO_2 para operar. El uso de corrientes de alta pureza de O_2 es común en la elaboración de acero como ya se ha podido ver.

El CO_2 se puede obtener mediante muchos procesos, mientras que el N_2 frecuentemente se obtiene destilando aire en plantas criogénicas especializadas junto con el oxígeno y el argón. El hidrógeno se puede obtener a partir gas natural o de la electrólisis del agua, que adicionalmente produce oxígeno también.

Usualmente las empresas metalúrgicas adquieren los gases industriales (como el argón, nitrógeno, oxígeno) a una tercera, el hidrógeno y CO_2 también se pueden adquirir aunque también se pueden producir en la instalación. Si la planta cuenta con una unidad criogénica, ésta utiliza sistemas de refrigeración y de compresión, lo que representa un gasto de energía, que puede reflejarse en la emisión de gases de combustión (para mover compresores), además de las emisiones fugitivas de fluidos refrigerantes usados (ARAP, 2010). Puesto que no se encontró una sola instalación metalúrgica con una planta criogénica integrada para destilar aire, no se tratará en este documento, en la industria química hay un subsector dedicado a gases industriales que incluye estas plantas.

Sistemas de refrigeración. En varios procesos, se le necesita para ayudar a retirar energía de una corriente, éstos utilizan un fluido refrigerante para entrar en contacto, mediante intercambiadores de calor, con la corriente a enfriar, estas últimas también son expandidas para lograr tal fin. Los refrigerantes pueden ser hidrocarburos como el propano, otros pueden ser CFC (prohibidos), HFC (sustitutos de los anteriores) o HFO, los HCFC son de desarrollo reciente (ARAP, 2010). El N_2O también se utiliza como refrigerante en la industria en algunos sistemas.

Las corrientes de proceso también se utilizan para enfriar a otras pero no están sometidas a un ciclo de refrigeración como los primeros, éste incluye la evaporación isobárica, etapa en la que retira energía del fluido a enfriar, compresión isoentrópica (idealmente), etapa en la que un compresor aumenta la presión del refrigerante para que pueda darse la condensación isobárica que permite que el refrigerante libere la energía tomada anteriormente y la expansión isoentálpica, que regresa la

refrigerante a las condiciones de trabajo, según las propiedades de este último, puede gasificar una parte.

En estos sistemas, las emisiones son los COVs de los refrigerantes utilizados, aunque si se utilizan motores de combustión interna para mover los compresores, estos generan gases de combustión según el tipo de combustible utilizado principalmente, también es común mover los compresores con expansores de vapor.

Sistemas contra incendios Instalados para combatir cualquier conato de incendio, siempre se mantienen en condiciones de operación, indispensables en cualquier instalación de producción.

Las bombas generalmente son movidas por motores de combustión interna para mantenerlas disponibles siempre, éstos generan gases de combustión.

Sistema neumático. Muchos equipos de control de procesos cuentan con una red de aire a presión para poder funcionar, por lo que es indispensable que funcione bien para garantizar la seguridad y control de la planta.

Torres de enfriamiento de agua. Las torres de enfriamiento son usadas ampliamente en la industria en general para transferir energía de "desecho" al medio ambiente, dado que no siempre es posible utilizar agua de enfriamiento de un solo paso (se toma del medio ambiente, se utiliza y se regresa al medio ambiente), muchas instalaciones tienen que utilizar estas torres para reutilizar el agua.

Dependiendo del proceso será el consumo como ya se ha visto. El agua al hacer su recorrido se puede contaminar con aceites, grasas y óxidos, por lo que se requiere de un buen mantenimiento de equipos para reducirlo o eliminarlo.

En estas instalaciones es necesario evitar la proliferación de organismos mediante algún método de desinfección, generalmente agregando algún insumo al agua; como el bromo, ionización de Cu/Ag, dióxido de cloro e hipoclorito de sodio entre otros.

También es necesario evitar incrustaciones, algunos de los insumos utilizados son el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH, tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como "morfolina"), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas de tolitriazol entre otros. Los lodos filtrados generalmente tienen metales como el Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, y restos de químicos de control usados (DQO).

Motores de compresores y bombas. Se utilizan compresores para mover distintas corrientes de gases de proceso, de servicios, insumos, desecho y/o en sistemas de refrigeración. Para moverlos se pueden utilizar turbinas de gas y motores reciprocantes alimentados con gas natural, estos equipos son más confiables y fáciles de mantener que los equivalentes motores de combustión interna, aunque la decisión de qué fuente motriz instalar se hace con consideraciones específicas de la instalación (inversión, capacidad de compresión etc.)

Las emisiones al aire son los gases de combustión según el combustible utilizado que por lo general es gas natural, los motores reciprocantes generan emisiones significativamente mayores que las de las turbinas.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Información Técnica General

En esta sección se solicita toda aquella información relacionada con el proceso: insumos, productos y subproductos, así como el consumo energético del establecimiento o industria. Incluye el diagrama de funcionamiento, información esencial para la vinculación, comprensión y validación de datos en las diferentes secciones de la Cédula de Operación Anual.

En el recuadro siguiente se presenta la recopilación de la información que se requiere, las fuentes de ella, los errores más comunes y los ejemplos y formatos de bitácora disponibles para arreglar el problema y para la recopilación de datos.

Recuadro C. Información necesaria para reportar la Sección I de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Apartado 1.1 Operación y funcionamiento	
Información que se solicita: Información relacionada con el proceso industrial	
• **Documentos de soporte y referencias:** diagramas de flujo de proceso (DFPs), diagramas de tuberías e instrumentación (DTIs), formato de solicitud del trámite de la Licencia Ambiental Única (LAU), licencia de funcionamiento, Lista de equipos	
• No se indican todos los equipos y actividades donde hay emisiones y transferencias • No existe un flujo en el diagrama (omisión de flechas) • No hay relación entre los puntos de generación y puntos de emisión • Omisión de simbología de entradas y salidas en las etapas de proceso • No hay congruencia entre el los puntos de generación y de emisión (en el diagrama) y la información de la Sección II • Omisión del reporte de los equipos especificados en la en la Licencia como equipos, maquinaria o actividad ⚠ El apartado 1.1 está vinculado con las secciones I y II por lo que si el diagrama de operación y funcionamiento está mal, no se podrán reportar correctamente las tablas de las secciones referidas.	**Algoritmo 1.1.** Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento **Figura 21** Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1 **Ejemplo 1.1** Diagramas de operación y funcionamiento
Tabla 1.2 Insumos	
Información que se solicita: No. CAS, nombre comercial y químico, estado físico, forma de almacenamiento y datos de consumos anuales de insumos.	
Documentos de soporte y referencias: información de compras, almacenes e inventarios, hojas de datos de seguridad de los materiales (MSDS por sus siglas en inglés).	
• No se reportan los insumos. ⚠ Se deben reportar todas las materias primas e insumos utilizados en el proceso productivo y en los servicios auxiliares, incluyendo aquellas que son RETC • Se reportan combustibles usados para	**Recuadro 22** Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
generar energía como insumos, ⚠ Éstos se reportan en la tabla 1.4 • ⚠ El consumo de agua sólo se reporta en esta tabla cuando se trata de una materia prima y forma parte del producto final. Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	
Tabla 1.3 Productos y subproductos	
Información que se solicita: nombre del producto o subproducto, estado físico, forma de almacenamiento capacidad de producción instalada y producción anual	
Documentos de soporte y referencias: Certificados de calidad de productos y subproductos, registros de producción y ventas	
• Omisión del reporte de productos y subproductos, o bien los reportan incompletos • La producción anual reportada es mayor que la capacidad instalada. ⚠ Cuando la producción anual sea mayor a la autorizada en la Licencia otorgada por la SEMARNAT se deberá tramitar la actualización de dicho documento. ¡La producción anual no debe rebasar la capacidad autorizada en la Licencia! • Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	**Recuadro 23** Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos
Tabla 1.4.1 Consumo anual de combustibles para el uso energético	
Información que se solicita: área de consumo, tipo de combustible, contenido de azufre del combustible y consumo anual.	
Documentos de soporte y referencias: recibos de compra de combustibles, facturas, certificados de calidad de los combustibles y hojas de datos de seguridad	
• Omisión del reporte del combustible utilizado • Omisión del reporte de % o contenido de azufre del combustible, ⚠ mismo que es obligatorio para los combustibles sólidos y líquidos. • ⚠ Considerar en el reporte de los combustibles, desagregar (ponerlos por separado) los consumos que se tienen en proceso, servicios auxiliares y autogeneración de energía eléctrica	**Algoritmo 1.4.1-1** Consumos de combustible a partir de la medición directa **Recuadro 24** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa **Recuadro 25** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa **Algoritmo 1.4.1-2** Consumos de combustible a partir de compras y facturación **Ejemplo 1.4.1-2** Estimación de Consumos de combustible a partir de compras y facturación **Algoritmo 1.4.1-3** Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico **Ejemplo 1.4.1-3** Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico
Tabla 1.4.2 Consumo anual de energía	
Información que se solicita: consumos de energía (suministro externo)	
Documentos de soporte y referencias: recibos de consumo de energía eléctrica	
Omisión del reporte de consumo de energía eléctrica	**Recuadro 26** Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	de energía eléctrica

Metodologías de estimación y algoritmos de cálculo

En esta parte del documento se plantean (a manera de sugerencia) varias formas de procesar la información para llenar adecuadamente la sección I a V de la COA, con el fin de facilitar el reporte adecuado de la COA y así contar con información confiable.

Las compañías, datos y cantidades presentes en los ejemplos de este documento, fueron determinadas de forma arbitraria basándose en la información encontrada en la literatura al respecto, buscando solamente crear un escenario adecuado para explicar claramente alguna metodología, algoritmo y/o aspecto útil para la recopilación de información, estimación de emisiones y/o forma de hacer el reporte (donde reportar cada cosa en el programa de la COA). Cada sitio debe asegurarse de utilizar la información más adecuada ya éste es el responsable de las estimaciones que haga y lo que reporta. Si llegara a haber algún parecido de una empresa o instalación (ficticia) usada en un ejemplo con alguna real, es solamente por el uso de literatura sobre procesos y efectos ambientales que existe sobre las actividades realizadas en el sector industrial y no pretende acusar o dañar a ninguna empresa, planta o sitio de trabajo. Esta guía solo pretende ayudar a elaborar un buen reporte de la COA y a corregir los errores detectados en la misma para así, tener información confiable que permita tomar las mejores decisiones en beneficio de todos.

Para hacer más clara la interpretación de esta parte de la guía, en la redacción, se considera que la palabra “tabla” se refiere a una parte del formato de reporte de la COA (como la “tabla 2.3”, la “tabla 5.2” etc.) donde se debe de cargar cierta información a menos que se especifique otra cosa (por ejemplo, la “tabla 2.6 del protocolo de fugas de las USEPA” es una parte del documento o referencia anterior y no del formato de reporte de la COA), mientras que la palabra “recuadro” se refiere a una parte de este documento (esta guía) donde hay información, resultados, etc. La palabra “apartado” se usa como sinónimo de “tabla” (para no repetirla tantas veces) o para referirse a una parte del formato de reporte de la COA (por ejemplo, el apartado 1.1 contiene el diagrama de operación y funcionamiento y no es propiamente una tabla de información).

Los ejemplos presentados en esta guía se hicieron pensando en la estimación y/o forma (adecuada) de reportar la información que se necesita para un cierto apartado o tabla de la COA, sin embargo, algunos de ellos aplican para varios apartados o tablas de la COA.

Estas guías están sujetas a modificación por actualización y mejora, por lo cual se podrá completar con otras fuentes de información que el sector industrial pueda

proporcionar, sugerir o proponer mediante la revisión y diálogo con la autoridad.

Apartado 1.1. Operación y funcionamiento

Para hacer adecuadamente el diagrama de operación y funcionamiento, se sugiere el siguiente algoritmo que incluye una serie de instrucciones para elaborar el diagrama de operación y funcionamiento; lo anterior con el fin de brindar los conocimientos necesarios, respecto a la actividad productiva de la empresa y facilitar el reporte de la COA.

Algoritmo 1.1. Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento

1. Se consiguen y consultan los documentos con la información, como pueden ser: DFPs, DTIs, la Solicitud de la Licencia, Licencia otorgada por la SEMARNAT en materia de atmósfera y Lista de maquinaria y equipos.

2. A partir del DFP se identifican los procesos (o subprocesos), considerando que es importante reportar aquellos que usen sustancias RETC, que generen emisiones al aire, agua, suelo, residuos sólidos y/o residuos peligrosos, dada la estructura del software de la COA se sugiere, al menos, identificar 2 tipos de diagramas, de proceso productivo y el de los servicios auxiliares.

3. Para cada subproceso, identificar las etapas o bloques que lo conforman, así como las transferencias de materia (corrientes de proceso) y ocasionalmente de energía (al menos para el reporte de energía), mismas que se representan con flechas, (muy importantes para indicar los flujos y corrientes).

   También para los productos y subproductos, es conveniente que se indiquen las etapas donde se obtienen finalmente y quedan almacenados (no los que se forman y se consumen dentro del mismo proceso), ya que será necesario para llenar la tabla 1.3, aunque en ésta no se hace la vinculación al diagrama de operación y funcionamiento, en algunos casos, es posible encontrar esta información en los documentos de descripción de proceso.

4. Cuando haya una corriente de proceso o de residuos o alguna otra, que pase de un subproceso (diagrama) a otro, se recomienda representar la secuencia mediante conectores, se sugiere que en el diagrama de origen se coloque el número de identificación del diagrama de destino y viceversa.

   Usualmente se usa una flecha para seguir la ruta de la materia prima “principal” transformándose en el producto, si llega a ser necesario, se pueden usar flechas de diferente color y grosor para identificar la naturaleza de las corrientes

5. De cada etapa identificar claramente las entradas como son insumos, agua, combustibles y las salidas como son emisiones de contaminantes (aire, agua, suelo), generación de residuos sólidos, residuos peligrosos, transferencias (de

agua, residuos sólidos y residuos peligrosos) a reciclaje, reutilización, coprocesamiento, tratamiento, incineración, alcantarillado y/o disposición final u otros.

Para identificar las entradas y salidas en cada etapa de proceso, se deberá de utilizar la simbología especificada en la siguiente figura, que pertenece al formato oficial de la COA.



Figura 23. Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1

En este paso se debe identificar únicamente si existen entradas o salidas en la etapa analizada.

6. Se copia o construye el diagrama, detallando la información en él, utilizando la simbología indicada, puesto que el reportar este apartado tiene mucho que ver con buscar, recopilar, ordenar información y capturarla.

Ejemplo 1.1. Diagramas de operación y funcionamiento

Un ejemplo útil para la construcción de estos diagramas es el correspondiente a un proceso de aceración vía EAF que es común en instalaciones de siderurgia.

Para este caso, la planta cuenta con una alimentación de chatarra de hierro, un EAF, una sección de metalurgia secundaria, un sistema de colada continua para hacer billets y sistemas de apoyo para colectar polvos, preparar las ollas, refractarios y distribuidores.

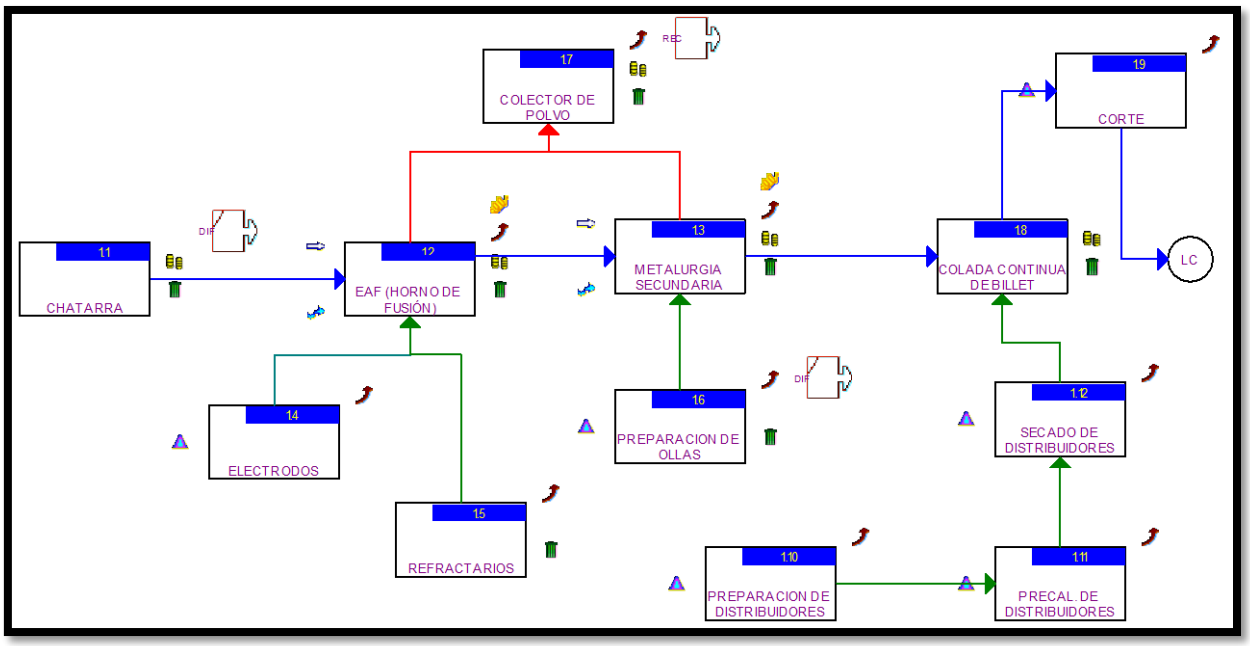


Figura 24. Ejemplo de un diagrama de operación y funcionamiento de un proceso de aceración vía horno de arco eléctrico (EAF)

En este ejemplo se utilizó la descripción de proceso contenida en este documento, el usuario debe de recurrir a los DFPs y DTIs correspondientes para poderlo hacer.

Para este caso se decidió que cada cuadro con su nombre en letras mayúsculas represente una etapa del proceso.

Las flechas rojas indican el flujo de subproductos que son residuos (desechos) del proceso, como los polvos generados en la operación de los hornos, las de color verde representan los insumos utilizados, las azules corresponden a la secuencia de transformación de la materia prima (rica en hierro) en acero.

Los insumos consumidos son: combustible, utilizado en diversos puntos para generar energía, los refractarios de reposición, aunque son insumos, se manejaron como una etapa separada por su importancia, así como lo referente a las ollas y distribuidores, además de que también involucran un pequeño protocolo para revisarlos, reemplazarlos, adecuarlos y manejar los residuos.

Durante el proceso se genera residuos peligrosos y sólidos que se indican en cada caso (aceites hidráulicos gastados, residuos separados de la chatarra, restos de material refractario con residuos de metales, polvos colectados etc.). Las emisiones a la atmósfera constan de partículas principalmente y gases de combustión (secado).

Este proceso se conecta con el tren de laminación en caliente, indicado por el conector “LC”.

Respecto a la numeración, igual que en el ejemplo anterior, fue escogida de forma

arbitraria, no hay una razón en particular para que todos los números empiecen con 1 más allá de la conveniencia y practicidad para elaborar el diagrama. Un fragmento de la tabla resumen generada por el software se muestra en la siguiente figura.

Tabla resumen

No. del Diagrama	Nombre del equipo, maquinaria, actividad y operación unitaria	Entrada			Salida				
		Entrada de insumo	Consumo de combustible	Uso de agua	Emisión al aire	Descarga de agua residual	Generación de residuos peligrosos	Generación de residuos sólidos	Perdida de energía
	1 -- PROCESO DE ACERACION								
1.1	CHATARRA						X	X	
1.10	PREPARACION DE		X		X				
1.11	PRECAL. DE DISTRIBUIDORES		X		X				
1.12	SECADO DE DISTRIBUIDORES		X		X				
1.2	EAF (HORNO DE FUSIÓN)	X		X	X		X	X	X
1.3	METALURGIA SECUNDARIA	X		X	X		X	X	X

Figura 25. Ejemplo de la tabla resumen generada por el programa de reporte de la COA de un proceso de aceración vía horno de arco eléctrico

Si el proceso es muy complicado y/o la recopilación de la información no es un procedimiento inmediato, se recomienda utilizar hoja de cálculo con un formato parecido a ésta tabla resumen, para ir almacenando y detallando la información necesaria, si el caso lo amerita, en esta misma hoja se pueden guardar las referencias de los documentos (y personas) de donde se obtuvo la información. La siguiente figura muestra una imagen de la hoja de cálculo usada para estos ejemplos.

			Entradas			Salidas						Transferencias		
Etapa	Dia	Bloq												
Chatarra	1	1							X	X			DF	
Preparación de dsitribuidores	1	10		X		X								
Precal de distribuidores	1	11		X		X								
Secado de distribuidores	1	12		X		X								
EAF (Horno de fusión)	1	2	X		X	X			X	X	X			
Metalurgia secundaria	1	3	X		X	X			X	X	X			

Figura 26. Imagen de la hoja de cálculo usada para apoyar la elaboración del diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1)

Tabla 1.2. Insumos

Para el reporte de insumos, se deberá de recopilar la información de éstos en la instalación partiendo de hojas de datos de seguridad y facturas de compras, así como información de otras fuentes y documentos, que le permitan conocer la composición y número CAS de las sustancias usadas.

Se sugiere vincular los insumos que se registren en la tabla 1.2 con los puntos manifestados en el diagrama de operación y funcionamiento, para facilitar el reporte en el software de la COA.

Es importante realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los consumos para cada insumo, antes de realizar la suma total para obtener el consumo anual.

Se sugiere utilizar una hoja de cálculo, un documento de texto o cualquier otro medio para registrar la información que se vaya obteniendo de los insumos, en el siguiente recuadro se hace una propuesta de formato de bitácora como ayuda para recopilar la información requerida en la tabla 1.2 de la COA.

Recuadro 22. Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos

Factura	Nombre comercial	Nombre químico	# CAS	Lugar de consumo	Punto de consumo	Estado físico	Forma de almacenamiento	Consumo anual	Unidad

Tabla 1.3. Productos y subproductos

Para el reporte de productos y subproductos, se debe recopilar la información sobre la producción anual, nombre de los productos y subproductos, así como las cantidades correspondientes, esta información podrá obtenerla de las facturas de venta y niveles de producción.

Obtener los niveles de producción durante el periodo anual a reportar (diarios, mensuales, etc.), realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los niveles obtenidos y realizar la sumatoria de los mismos para obtener la producción anual para cada producto o subproducto. El recuadro que a continuación se muestra, sugiere un formato de bitácora para recopilar la información de manera continua durante el periodo anual de actividades.

Recuadro 23. Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos

Producto/subproducto	Factura	Mes	Masa y/o volumen
Producto C			
Total producto C			
Subproducto D			
Total Subproducto D			

Es importante mencionar que se deberá tener disponible la Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única que otorga la SEMARNAT, en materia de atmósfera, con la finalidad de verificar si se cumple con la capacidad autorizada en la misma, de lo contrario se tendrán que realizar las gestiones correspondientes para tramitar la actualización de la Licencia, por incremento en la capacidad de producción autorizada.

Nota 1: La información que se captura en la tabla 1.3 de la COA a través del software de reporte, no está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).
Nota 2: Para el caso de los productos y subproductos auto consumidos, en la tabla 1.3 de la COA se debe de reportar la producción neta (hacer la aclaración correspondiente del autoconsumo en “observaciones”).

Tabla 1.4.1. Consumo de combustibles para uso energético

En esta tabla se alimenta la información sobre el consumo de combustibles, especificando la cantidad y tipo utilizados en la producción de energía en el proceso productivo, servicios auxiliares y en la auto generación de energía eléctrica, es importante verificar las conversiones de unidades, que las cantidades totales de combustible usado sean congruentes con los reportados (por equipo) en la tabla 2.1.1 y que las emisiones a la atmósfera producidas por usar dichos combustibles se calculen tomando como base los consumos reportados en las secciones 1.4.1 y 2.1.1.

Según aplique, se tienen diferentes formas de estimar el consumo de combustibles en la instalación:

1. Registro puntual de consumo de combustible,
2. Compras de combustible,
3. Estimación indirecta por la energía consumida teórica y poder calorífico.

Algoritmo 1.4.1-1. Consumos de combustible a partir de la medición directa

Cuando los equipos que consumen combustibles, cuenten con una forma de medir y registrar adecuadamente qué y cuanto combustible utilizan, se suman los consumos de los diferentes tipos de combustible, la información probablemente se encuentre en bitácoras de operación, registros de control. El contenido de azufre (%) presente se puede obtener de certificados de calidad, de las facturas de cada uno de los combustibles, de los análisis de laboratorio y/o de los balances de materia de los procesos que los elaboran.

Si las especificaciones de la cantidad de azufre de un tipo de combustible son diferentes, entonces se debe reportar como otro tipo (por ejemplo habría 2 tipos de diesel, cada uno con diferentes porcentajes de azufre). Vea la “Metodología 2.1.1 para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles

diferentes", ubicado en las metodologías y algoritmos de la tabla 2.1.1.

Se recomienda utilizar una bitácora como la siguiente, de ser posible, en una hoja de cálculo para hacer éstos automáticamente y para llevar un registro de la información con la que se obtendrá el consumo de combustible anual, útil para reportar la tabla 2.1.1.

Recuadro 24. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa

ID del Equipo de combustión	Combustible	Fuente de información (lectura de medidor, bitácora)	Consumos mensuales												Unidades	Consumo Anual (Σ consumos mensuales)
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Total																

Para reportar lo pedido en tabla 1.4.1 se hace la sumatoria por tipo de combustible. ⚠ ¡Cuidado con las unidades!, se sugiere que se realicen previamente las conversiones necesarias para homologar a la misma, todos los consumos para cada combustible. El siguiente recuadro muestra una bitácora sugerida para tal fin.

Recuadro 25. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
GN		m3
LP		m3
Diesel		L
Combustóleo		L
Etc.		L

Este "algoritmo" también sirve para generar la información requerida para la tabla 2.1.1 en ella, se cargan los consumos particulares anuales (sumatoria de los consumos mensuales) de cada equipo.

Algoritmo 1.4.1-2. Consumos de combustible a partir de compras y facturación

En una planta o sitio, si los registros de compra y operación de la planta, permiten saber cuánto combustible se "compró" y fue consumido en un período de tiempo fácilmente identificable, se suman las cantidades por tipo de combustible.

Haciendo un balance de materia simple, apoyándose en los registros correspondientes y en la medida de inventario al inicio y fin de año de reporte podrá obtener los consumos anuales.

Este algoritmo podrá aplicarse también para la tabla 2.1.1, si se pueden vincular claramente los volúmenes de combustible “comprado” o adquirido, a los equipos que la consumen.

Ejemplo 1.4.1-2. Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación

Supóngase que una empresa del sector utiliza gas natural ha recopilado la siguiente información a partir de sus inventarios de combustible al inicio y final de año.

Registro	Tipo de combustible	Cantidad (m3, kg, ton)	Unidades
Inicio de año	GN	38,234.00	m3
23-Feb	GN	812,334.00	m3
05-May	GN	924,534.00	m3
06-Jun	GN	910,533.00	m3
18-Sep	GN	823,894.00	m3
10-Oct	GN	873,336.00	m3
20-Dic	GN	1,256,034.00	m3
Fin de año	GN	689,967.00	m3
Balance	GN	6,252,398.00	m3

Figura 27. Imagen de la hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar

Al final, haciendo un balance se obtiene el consumo de gas natural; esto es a partir de la cantidad de combustible al final del año de reporte, menos la cantidad al inicio de éste, más la suma de los registros de autoconsumos (indicadas aquí por la fecha para efectos del ejemplo solamente) realizadas durante dicho año.

En este escenario no se puede llenar la tabla 2.1.1, donde se ejemplifican varias metodologías que pueden servir para tal fin.

Algoritmo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Cuándo no se cuenta con la cantidad total de combustible utilizado por cada equipo o etapa del proceso en el periodo de reporte, ni con la cantidad total de cada tipo de combustible usado, se puede estimar con el cálculo correspondiente de la energía consumida y el poder calorífico de cada combustible, para ello se necesita tener claro qué combustibles se utilizaron en cada equipo, la capacidad de operación de cada uno de ellos (capacidad de generar energía por unidad de tiempo), el poder calorífico de cada tipo de combustible (energía térmica que es capaz de liberar por unidad de masa o volumen) y el tiempo de operación correspondiente. Dada la relación entre la información requerida en las tablas 1.4.1 y 2.1.1, el siguiente algoritmo y ejemplo sirve para ambas.

1. Para el caso de realizar el cálculo para la tabla 1.4.1 y 2.1.1 es necesario conseguir o tener a la mano la información que se solicita de cada equipo, si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora en una hoja de cálculo que conga los mismos campos que se muestran en la tabla 2.1.1 del software de la COA como son: clave del equipo, punto de generación, tiempo de operación (h/año), tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, unidades de las capacidades, tipo de quemador y tipo de combustible.

2. Se multiplica capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía generada por cada equipo.

3. Si un equipo utiliza 2 o más tipos de combustible, se debe de tener claro con qué capacidad de operación trabaja con cada combustible y el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente.

   Por ejemplo, el tiempo que opera con el combustible "A" puede ser diferente al que use con el combustible B, la capacidad de diseño y de operación con uno u otro puede ser también diferente.

   Si el equipo utiliza dos o más combustibles al mismo tiempo, hay que tener claro la capacidad de operación teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación de cada tipo de quemador, para considerarlo al momento realizar los cálculos para la estimación de consumos de combustibles teóricos, además se reportará tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

4. Se divide la energía generada (por tipo de combustible) entre el poder calorífico de cada combustible utilizado en el equipo, obtenido de algún certificado u otra fuente fiable; para obtener el consumo de éste en unidades de volumen o masa por año. Hasta aquí es suficiente para lo que se pide en la tabla 2.1.1 en lo que corresponde a consumos por equipo.

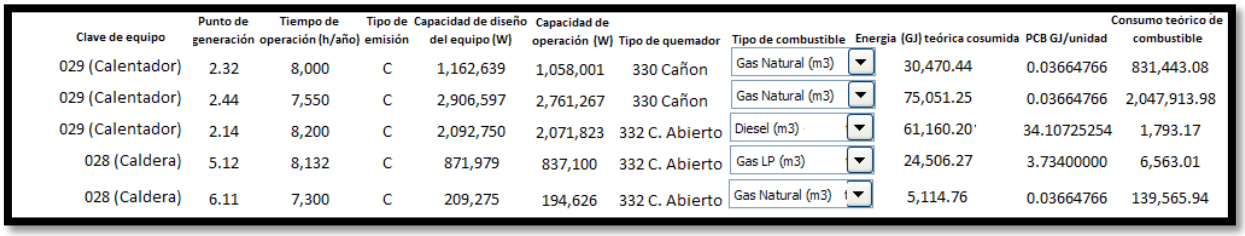
   Sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

5. Se suman los consumos de combustible de cada equipo, agrupándolos por tipo de combustible (se suman todos los equipos que consuman el mismo tipo de gas natural, carbón etc.), el resultado es lo que se carga en la tabla 1.4.1.

6. Repetir este algoritmo por cada tipo de combustible utilizado en el establecimiento.

Ejemplo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Supóngase que una cierta empresa del sector metalúrgico utiliza equipos de combustión en su proceso para este ejemplo. En la siguiente figura se muestra un fragmento de una hoja de cálculo utilizada para almacenar la información y hacer los cálculos a reportar.



Clave de equipo	Punto de generación	Tiempo de operación (h/año)	Tipo de emisión	Capacidad de diseño del equipo (W)	Capacidad de operación (W)	Tipo de quemador	Tipo de combustible	Energia (GJ) teórica cosumida	PCB GJ/unidad	Consumo teórico de combustible
029 (Calentador)	2.32	8,000	C	1,162,639	1,058,001	330 Cañon	Gas Natural (m3)	30,470.44	0.03664766	831,443.08
029 (Calentador)	2.44	7,550	C	2,906,597	2,761,267	330 Cañon	Gas Natural (m3)	75,051.25	0.03664766	2,047,913.98
029 (Calentador)	2.14	8,200	C	2,092,750	2,071,823	332 C. Abierto	Diesel (m3)	61,160.20	34.10725254	1,793.17
028 (Caldera)	5.12	8,132	C	871,979	837,100	332 C. Abierto	Gas LP (m3)	24,506.27	3.73400000	6,563.01
028 (Caldera)	6.11	7,300	C	209,275	194,626	332 C. Abierto	Gas Natural (m3)	5,114.76	0.03664766	139,565.94

Figura 28. Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1, ésta se editó para hacer visibles los números

El cálculo de energía utilizada se hizo considerando las conversiones propias de unidades, para este caso, un watt es un Joule por segundo, una hora son 3600 segundos, un giga Joule (GJ) son mil millones de joules ($1x10^9$), de forma general la conversión se hizo así:

$$\text{Watt} = \frac{\text{J}}{\text{s}}, (\text{Potencia en } \frac{\text{J}}{\text{s}} * \frac{3600\text{s}}{\text{hora}} * \frac{\text{Horas de Op}}{\text{año}}) / 1\text{x}10^9 = \text{energía en GJ/año}$$

La información de los combustibles fue tomada del (IPCC, 2003) y la hoja de cálculo usada marca las unidades en las que está el cálculo realizado de forma automática por la misma.

Para el caso de combustibles propios (“gas de alto horno”, “gas de coque” por ejemplo) en la industria metalúrgica, se puede usar la información que se tenga sobre ellos en particular (poder calorífico y factores de emisión de contaminantes) si es que son mejores que los encontrados en la literatura, incluso se alienta a que se publiquen de ser viable (previo aviso a la autoridad para que ésta determine si procede algún trámite en la materia).

Para obtener la masa (o volumen) del combustible usado, se divide la energía obtenida entre el poder calorífico por unidad indicada en la selección del combustible (m^3, ft^3, kg, ton etc.):

$$\frac{\frac{GJ}{año}}{\frac{GJ}{unidad}} = \frac{unidad}{año}$$

La información a reportar en la tabla 1.4.1 se infiere directamente de la hoja de cálculo, se consumieron 3,018,923m^3 de gas natural consumidos en dos

calentadores y una caldera mas 1,793.17m^3 de diesel y 6,563.01m^3 de gas LP. Adicionalmente se ingresa él % de azufre de cada combustible, el dato se copia de la fuente (certificados de calidad por ejemplo).

Para el caso de instalaciones de metalurgia (MyM) los calentadores y calderas son equipos que con frecuencia se utilizan y además se deben reportar en esta sección.

La información de esta tabla debe de ser congruente con la ingresada en la 2.1.1 y como se puede ver, este ejemplo aplica también para dicha tabla, la diferencia fundamental es que en la 1.4.1 se reporta el total de cada tipo de combustible y en la 2.1.1 se detalla por equipos y se vincula al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).

Tabla 1.4.2. Consumo anual de energía eléctrica

Para esta tabla es necesario revisar los documentos que contengan la información, (recibos de energía eléctrica), si es necesario, hacer sumas (cuidar las unidades) y hacer la captura.

Para el caso de las empresas que generen energía eléctrica a partir de otras fuentes que no sean combustibles fósiles, como por ejemplo a partir de desechos o sistemas de recuperación de energía, entonces se especificar en el apartado de "observaciones".

La recopilación de información se puede hacer mediante una hoja de cálculo a manera de bitácora de registro de consumos de energía eléctrica, para obtener el dato de consumo anual que debe reportar en la COA.

Recuadro 26. Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Mes	Factura	Consumo*
Enero		
Febrero		
Marzo		
Abril		
Mayo		
Junio		
Julio		
Agosto		
Septiembre		
Octubre		
Noviembre		
Diciembre		
Total		

* Kiliwatt/hora, Watt/hora, Megawatt/hora

REGISTRO DE EMISIONES DE CONTAMINANTES A LA ATMÓSFERA

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

Para la elaboración de esta sección es conveniente haber calculado y obtenido con anterioridad los datos siguientes:

- Consumo de combustible en los equipos de combustión,
- Número de chimeneas y ductos de salida que tiene la empresa y establecer sus características (diámetro y altura, entre otros),
- Identificar la normatividad aplicable a los equipos y actividades del establecimiento generadores de emisiones a la atmósfera,
- Identificar los contaminantes atmosféricos emitidos y los normados, según los equipos y actividades,
- Identificar los equipos de control de emisiones, instalados en la planta.

El siguiente recuadro presenta un resumen de la información requerida, sus fuentes, los errores más comunes y los medios disponibles para eliminarlos:

Recuadro D. Información requerida para reportar la Sección II de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Tabla 2.1.1 Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes	
Información que se solicita: clave del equipo o maquinaria, punto de generación, tiempo de operación, tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, equipo de combustión y/o actividad que genera emisiones a la atmósfera, tipo de quemador y consumos de combustibles por equipo	
Documentos de soporte y referencias: DFPs, DTIs, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan emisiones a la atmósfera, manual de diseño del equipo u hojas técnicas de los equipos, documentos con información de características de los equipos.	
• Incongruencia en el tipo de combustibles reportados • Incongruencia entre el consumo anual de combustible vs los consumos parciales por equipo, ⚠ La información de las tablas 1.4.1 y 2.1.1 debe ser congruente o aclararse porque no en el apartado de "observaciones". • Se reporta el consumo anual de uno o más combustibles sin definir en qué equipos se consumen • Se reporta un consumo global de combustible pero esta cantidad es reportada como consumo de cada equipo. • No se reporta ningún combustible en la tabla 1.4.1 sin embargo sí en la 2.1.1. • Incongruencias sobre los datos de capacidad, horas de operación y tipo de	**Algoritmo 2.1.1** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Recuadro 27** Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica **Metodología 2.1.1** para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes **Figura 27** Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible **Ejemplo 2.1-1** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Figura 28** Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión.

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
combustible usado, ⚠ La estimación del consumo energético para cada uno de los equipos, deberá considerar la capacidad de operación del equipo y el tiempo de operación. • Se reporta la capacidad del lo(s) equipo(s) de combustión y horas de operación pero omiten el consumo de combustible • En el diagrama de flujo se indica que hay consumo de combustible pero no se ve reflejado en esta.	
Tabla 2.1.2 Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas en la tabla 2.1.1	
Información que se solicita: ducto o chimenea, punto de emisión, punto(s) de generación relacionados, alturas, diámetro interior o diámetro equivalente, velocidad de flujo de gases, presión de gases, fracción seca, gasto volumétrico, temperatura de gases de salida	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera	
• Omisión o valor “cero” de alguno de los parámetros como: diámetro, velocidad, gasto volumétrico o temperatura • El Gasto volumétrico no es congruente debido a consideraciones erróneas en las magnitudes de velocidad, diámetro y conversiones • Elección incorrecta u omisión de los puntos de generación relacionados con los puntos de emisión • Considerar erróneamente las unidades fijas establecidas en la COA	**Figura 29** Características de la chimenea **Recuadro 29** Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA **Figura 30** Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas
Tabla 2.2 Contaminantes atmosféricos normados	
Información que se solicita: punto de emisión, equipo o actividad sujeto a norma aplicable, parámetros normados, valor máximo permisible, monitoreos, sistema o equipo de control	
Documentos de soporte y referencias: NOM-043-SEMARNAT-1993 Emisiones a la atmósfera de partículas de fuentes fijas. NOM-085-SEMARNAT-2011. Contaminación atmosférica, niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición, Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única, manual de diseño u hojas técnicas de los equipos de control, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos de control.	
• Asignación incorrecta de unidades de acuerdo a lo establecido en la NOM • Omisión de los monitoreos realizados, reportando solo los promedios • Cálculo erróneo de los promedios de los datos de monitoreo • Error en el reporte de monitoreo de años anteriores • Los equipos de control se consideran sujetos a norma (no es correcto!) • Omisión del reporte de parámetros normados • No se reportan todos los equipos sujetos a evaluación • Omisión de los equipos que no fueron	**Algoritmo 2.2** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados **Ejemplo 2.2-1** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados **Algoritmo 2.2-1** Cálculo del promedio de mediciones directas **Recuadro 33** Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos. **Ejemplo 2.2-2** Cálculo del promedio de mediciones directas **Figura 31** Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera. **Figura 32** Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
monitoreados por realizar monitoreos representativos de algunos equipos • Omisión de parámetros específicos condicionados a través de la LAU • Inconsistencia entre el contaminante y el equipo de control reportado. • No se cumple la frecuencia de monitoreo establecida en la norma aplicable	reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera
Tabla 2.3 Emisiones anuales	
Información que se solicita: contaminante, punto de emisión, emisión anual y método de estimación	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera, datos históricos, condiciones de operación e información de corrientes de proceso, compilado de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes, Australia (NPI, 2010), factores de emisión del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, 2003), (IPCC, 2006) para los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo de Gases de Efecto Invernadero del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD) (GHGI, 2010). Documentos de referencias de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF”.	
• La magnitud de la emisión reportada no corresponde con el consumo de combustible, ya sea determinada por el uso de factores u otros métodos utilizados por el establecimiento • No se reportan los contaminantes que son inherentes al tipo de combustible y/o a la normatividad aplicable • Selección errónea de unidades • Selección incorrecta de los puntos de emisión • Selección incorrecta del factor de emisión utilizado para la estimación de emisiones anuales • Las emisiones de los contaminantes normados no se determinan a partir de los datos de concentración obtenidos por medición directa. • Se omiten las emisiones generadas por los equipos presentes en el esquema de monitoreos representativos.	**Metodología 2.3** general para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Algoritmo 2.3-1** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Ejemplo 2.3-1** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Algoritmo 2.3-2** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión **Ejemplo 2.3.2** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas) **Ejemplo 2.3-3a** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (ejemplo con alto horno) **Ejemplo 2.3-3b** Conversión de unidades para estimación de gases con factores de emisión **Ejemplo 2.3-3c** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. Control de emisiones y estimación de eficiencia de remoción **Ejemplo 2.3-3d** Emisión de NOx, dioxinas y furanos en el alto horno y cambio de base de factores de emisión **Ejemplo 2.3-4a** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes **Ejemplo 2.3-4b** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión.TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes **Ejemplo 2.3-4c** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes **Algoritmo 2.3.3** Análisis de la aproximación polinomial

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	(lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos **Ejemplo 2.3-4d** Estimación de emisiones de TOCs, COVs, noCOVs e/o inorgánicos a través de aproximación polinomial con logaritmos **Recuadro 34** Fuentes de emisiones fugitivas en la industria, con la correspondiente modificación o mejora para disminuirlas y la disminución verificada de dichas mejoras. **Ejemplo 2.3-5a y 2.3-5b** Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos **Algoritmo 2.3-4** Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales **Ejemplo 2.3-6** Balance de materiales para la determinación de partículas emitidas a la atmósfera y determinación del cumplimiento de la NOM-043-SEMARNAT-1993 **Ejemplo 2.3-7a** Estimación de emisiones por especiación. caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-7b** Estimación de emisiones por especiación caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido)

Metodologías y memorias de cálculo

Tabla 2.1.1. Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes

En esta tabla se reporta información muy relacionada con la 1.4.1, por lo que la forma de obtenerla es parecida (y además debe de ser congruente con esta última); a continuación se presentan diversas metodologías que pueden ser de utilidad para diferentes casos.

Una vez que se tiene a la mano la información que se solicita de cada equipo como la clave del equipo o actividad, punto de generación (el cual debe estar relacionado con el diagrama de funcionamiento de la COA.), tiempo de operación (h/año), tipo de emisión (conducida, fugitiva, a cielo abierto), capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo (igual o menor a la de diseño), unidad (CC, MJ/hora etc.), tipo de quemador (frontal, atmosférico, tangencial etc.) y el tipo de combustible usado, se puede proceder al cálculo del consumo de combustible por equipo.

Nota: Si un equipo utiliza 2 combustibles, se puede reportar como “2” equipos,

teniendo en cuenta el tiempo de operación y la potencia térmica (cuanto calor genera por unidad de tiempo a partir de qué combustible, ver metodología 2.1.1 más adelante).

Medición directa del consumo de combustible

Igual que la presentada para la tabla 1.4.1 si es posible medir directamente cuanto combustible gasto cada equipo, se ingresa la información en esta tabla.

Compras de combustibles

Igual que la que se vio para la tabla 1.4.1 siempre y cuando sea posible.

Estimación indirecta por energía consumida teórica

Ver las metodologías de estimación para la tabla 1.4.1.

Algoritmo 2.1.1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo y fracciones de consumo energético por equipo

En el supuesto de que se obtenga la información del total de combustibles utilizados en el año pero no se cuente con la información de la capacidad calorífica de éstos, entonces a partir del cálculo de la energía teórica consumida total y las correspondientes fracciones de ésta por equipo, se puede asignar un consumo a cada uno de éstos, el algoritmo es parecido al de la metodología anterior.

1. Obtener consumo total por tipo de combustible (gas natural, diesel, carbón etc.), este dato debe de ser igual con el reportado en la tabla 1.4.1.

   Si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se pueda construir una bitácora que contenga los mismos campos que la misma mostrada en el software de la COA como la mostrada a continuación.

Recuadro 27. Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica

							Equipo de combustión			
Clave del equipo maquinaria o actividad	**Punto de generación**	**Tiempo de operación (h/año)**	**Tipo de emisión**	**Capacidad de diseño**	**Capacidad de Operación**	**Unidad**	**Tipo quemador**	**Consumo Combustible**	**Tipo Combustible**	**Unidad**

2. Se multiplica la capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía teórica utilizada por cada equipo.

Si un equipo utiliza dos o más tipos de combustibles, (opera con uno a la vez o varios al mismo tiempo) se debe de tener claro cuál es la capacidad operación, teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación para cada combustible, el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente (ver nota del paso 6 de este algoritmo más adelante).

3. Se suma la energía teórica de cada equipo, para obtener el total teórico de energía consumida.

4. La energía utilizada por equipo se divide entre el total teórico, obteniéndose una fracción (número entre cero y uno), que corresponde al consumo proporcional del tipo de combustible que se está analizando (gas natural, gas LP, carbón etc.)

5. Se multiplica cada fracción de consumo energético por el total del consumo de combustible en cuestión, mismo que debe estar reportado en la tabla 1.4.1, los resultados son los que se ingresan a la COA.

6. Este algoritmo se repite para cada tipo de combustible, como ya se mencionó, sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se realizará el cálculo correspondiente para cada combustible y se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente.

Metodología 2.1.1. para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes

Para aquellos equipos que consumen más de 1 combustible se recomienda indicar este equipo desde el diagrama de funcionamiento a través de un bloque y por cada combustible utilizado generar un bloque adicional, tomando como referencia para su identificación el mismo número que se generó para indicar al equipo, seguido por un número adicional consecutivo iniciando por el número 1 para el primer combustible utilizado, el número 2 para el segundo combustible utilizado, y así sucesivamente; de tal manera que en esta tabla (la 2.1.1) quedarán indicadas las características de operación del equipo conforme a cada tipo de combustible utilizado, de acuerdo al siguiente diagrama:

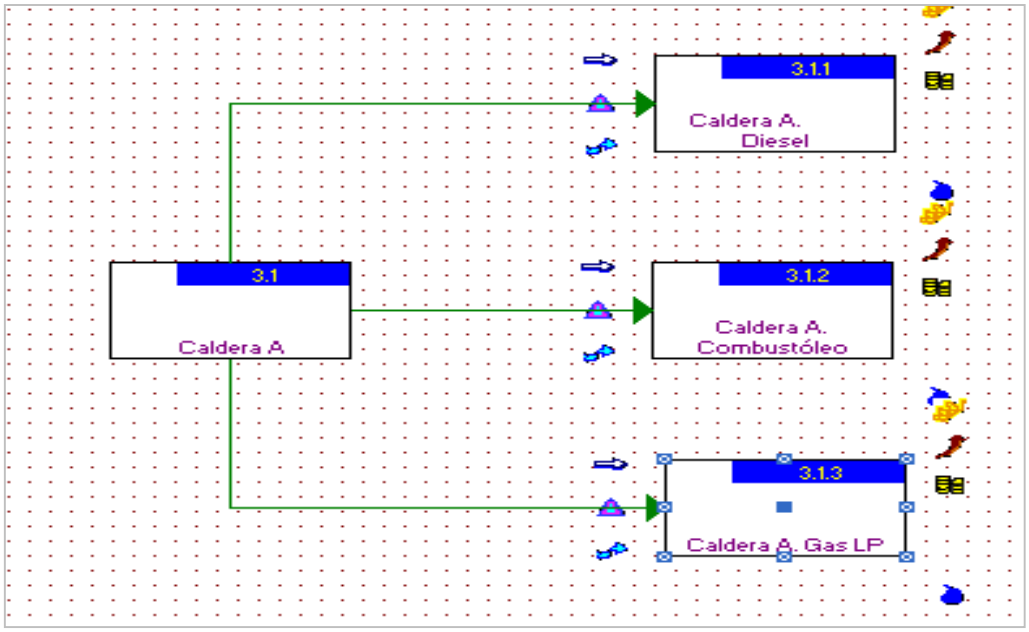


Figura 29. Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible

El bloque general es el 3.1, mientras que los bloques 3.1.1, 3.1.2 y 3.13 son los insertados para subsanar la pequeña deficiencia del software y permitir capturar la información de equipos con estas características.

Ejemplo 2.1-1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo

Supóngase que una cierta empresa del sector metalúrgico utiliza equipos de combustión en su proceso para este ejemplo. La siguiente figura muestra una hoja de cálculo que se usó como apoyo para llenar la tabla 2.1.1 de la COA haciendo la estimación con el algoritmo descrito, en ella está la información colectada junto con los cálculos realizados.

Clave del equipo maquinaria o actividad	Punto de generacior	Tiempo de op (h/año)	Tipo de emisión	Cap diseño	Cap Op	Unidad	Energia Con. MJ/año	Fraccion EC.	Tipo quemador	Consumo Comb	Tipo Combustible	Unidad
028	2.3	8,600	C	990	901	MJ/h	7,747,740	0.054	332 C. Abierto	211,411.61	GN	m3
028	2.4	8,600	C	3,200	3,040	MJ/h	26,144,000	0.181	332 C. Abierto	713,388.05	GN	m3
028	2.5	8,600	C	13,000	12,870	MJ/h	110,682,000	0.766	332 C. Abierto	3,020,165.87	GN	m3
028	2.3	8,000	C	1,050	1,008	MJ/h	8,064,000	0.294	330 Cañon	236.43	DI	m3
028	2.4	7,543	C	1,200	1,128	MJ/h	8,508,504	0.310	330 Cañon	249.46	DI	m3
028	2.5	7,765	C	1,500	1,395	MJ/h	10,832,175	0.395	330 Cañon	317.59	DI	m3
029	2.9	8,500	C	6,000	5,820	MJ/h	49,470,000	0.225	330 Cañon	13,248.53	LP	m3
029	2.11	7,550	C	7,000	6,370	MJ/h	48,093,500	0.218	330 Cañon	12,879.89	LP	m3
029	2.12	7,789	C	8,000	7,440	MJ/h	57,950,160	0.263	330 Cañon	15,519.59	LP	m3
029	2.13	7,344	C	9,000	8,820	MJ/h	64,774,080	0.294	330 Cañon	17,347.10	LP	m3

Figura 30. Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

La energía consumida es el producto de multiplicar el tiempo de operación (horas por año) por la capacidad de operación, es decir la capacidad real que tiene el equipo, misma que frecuentemente es menor a la de diseño:

$$\text{Capacidad de operación } \frac{\text{MJ}}{\text{h}} * \frac{\text{horas de op}}{\text{año}} = \text{Energía Consumida } \frac{\text{MJ}}{\text{año}}$$

Para calcular la fracción de energía consumida, se hizo la suma por tipo de combustible, a partir de la capacidad de operación o energía consumida real de cada equipo, obteniendo el total de energía consumida, para el caso del gas natural (GN) se sumó 7,747,740 MJ/año más 26,144,000MJ/h más 110,682,000MJ/año, dando un total de 144,573,740 MJ/año provenientes del consumo de este combustible, se hizo lo mismo para los otros de forma automática en la hoja de cálculo.

Luego se hizo la división de la energía consumida por año en cada equipo entre el total de energía consumida, para el mismo caso del gas natural se dividió 7,747,740, 26,144,000 y 110,682,000 entre 144,573,740 MJ/año, para obtener las fracciones 0.054, 0.181 y 0.766 (redondeado a 3 cifras decimales) respectivamente, se hizo lo mismo con los otros combustibles.

Ahora, con las fracciones calculadas y la información de los totales de consumo de combustibles (que deben ser los congruentes con los capturados en la tabla 1.4.1 de la COA), mostrados a continuación.

Recuadro 28. Resultados del cálculo del consumo de combustible estimando el consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
Gas natural	3,944,965.54	m^3
Diesel	803.49	m^3
Gas licuado de petróleo (LP)	58,995.11	m^3

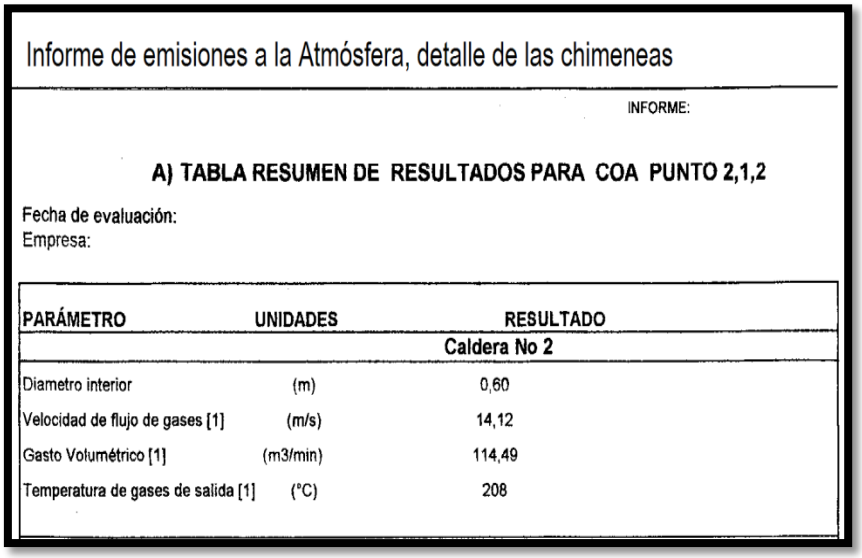
Nota: Las cantidades de cada combustible, son congruentes con los poderes caloríficos brutos obtenidos del (IPCC, 2003). Para el gas natural se tiene un PCB de 0.037GJ/ton, para el diesel es de 34.107GJ/m^3 y el gas LP es de 3.734GJ/m^3.

Se calcula cuánto combustible de cada tipo se utilizó en cada equipo al multiplicar el total de cada tipo de combustible por la correspondiente fracción para el equipo en cuestión, nuevamente, para el caso del gas natural, hay 3 equipos que lo consumieron, el cálculo consiste en multiplicar 0.054, 0.181 y 0.766 por el total del consumido en la instalación (3,944,965.54m^3), dando 211,411.61, 713,388.05 y 3,020,165.97m^3 consumidos respectivamente, se sigue el mismo procedimiento con los otros combustibles y equipos.

Tabla 2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas

En esta tabla requiere de información sobre las chimeneas y ductos que conducen las emisiones generadas en el proceso productivo, en este caso, en las instalaciones de metalurgia, la metodología a seguir es conseguir la información adecuada y capturarla.

Algunos de los documentos de donde se puede extraer la información son los estudios de muestreo de contaminantes, mismos que muchas veces traen información resumida explícitamente para llenar esta tabla de la COA, en la siguiente figura se muestra un ejemplo.



Informe de emisiones a la Atmósfera, detalle de las chimeneas

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS PARA COA PUNTO 2,1,2

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	UNIDADES	RESULTADO
		Caldera No 2
Diametro interior	(m)	0,60
Velocidad de flujo de gases [1]	(m/s)	14,12
Gasto Volumétrico [1]	(m3/min)	114,49
Temperatura de gases de salida [1]	(°C)	208

Figura 31. Características de la chimenea
Apartado de las características y condiciones de una chimenea, obtenidas de un estudio de emisiones a la atmósfera, solicitado por una empresa, en el cual se observa que se pidió al laboratorio, detallar información requerida por la tabla 2.1.2 de la COA.

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en el siguiente recuadro.

Recuadro 29. Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA

Ducto o chimenea	Punto de emisión	Puntos de generación relacionados	Altura 1 (m)	Altura 2 (m)	Diámetro interior o equivalente (m)	Velocidad de flujo de gases (m/s)	Presión (mmHg)	Fracc sec a (%)	Gasto volumétrico (m3/min)	Temperatura de gases de salida (°C)

Para reportar las alturas 1 y 2 de la chimenea (en metros), considere, que la altura 1 es la altura en metros de la chimenea o ducto de emisión medida a partir del nivel de piso y la altura 2 es la altura de la chimenea o ducto de emisión medida después de la última perturbación a la salida de la pluma de gases, tal como se muestra en la

siguiente figura:

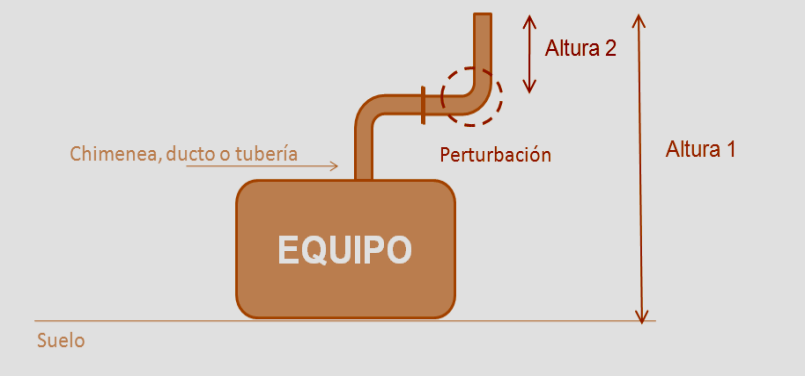


Figura 32. Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas

Para mayores detalles con respecto a las especificaciones que deben guardar las chimeneas, consultar las normas técnicas NMX-AA-009-1993-SCFI y NMX-AA-023-1986.

Esta información está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento de la COA (apartado 1.1). Cada chimenea puede indicarse con un bloque y debe estar relacionada con otros bloques que describen a una o varias actividades del proceso o servicios auxiliares que generan emisiones, siempre y cuando éstas sean conducidas a través de la chimenea referida.

Tabla 2.2. Contaminantes Atmosféricos Normados

Esta tabla pide información sobre los contaminantes emitidos o descargados a la atmósfera que son solicitados por normas (parámetros normados), para llenarla se necesita tanto de recopilar información propia de dichos parámetros normados como llevar a cabo cálculos muy sencillos (promedio de mediciones), pedidos por las mismas normas.

A continuación se presenta una metodología sugerida para recopilar la información de los parámetros normados y otra para hacer el cálculo del promedio de las mediciones solicitadas por las diferentes normas, todo esto para poder llenar apropiadamente esta tabla.

Algoritmo 2.2. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados

1. Se identifican qué etapas y/o equipos de proceso generan emisiones a la atmosfera, para esto, la información recopilada para hacer el diagrama de operación y funcionamiento de la COA es útil.

2. Se buscan las normas que aplican a la actividad en sí, como referencia para el

sector se conoce la siguiente serie de normas en materia ambiental.

- Para los equipos de combustión en donde los gases de combustión provengan solo de los combustibles, como calentadores, calderas etc., aplica la NOM-085-SEMARNAT-2011, no existe otra norma específica para este tipo de equipos.
- Para la emisión de partículas sólidas, provenientes de fuentes fijas se utiliza la NOM-043-SEMARNAT-1993.

3. Con la información del proceso y de las normas que le aplican, se determina qué contaminantes están específicamente regulados en las normas. El punto de emisión, que es una referencia al número de bloque del diagrama de operación y funcionamiento de la tabla 1.1 y el método de estimación (medición directa o estimación indirecta).

   Cuando no aplica una norma para los contaminantes emitidos, su emisión puede ser estimada por factores de emisión, uso de datos históricos, balance de materiales, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos entre otros.

4. Para los parámetros normados se extrae de las normas el nivel máximo permisible (límite legal de la emisión), la frecuencia mínima de monitoreo y el método de evaluación (la forma en que un laboratorio debe de hacer la estimación), el método analítico puede estar detallado en otro documento, mismo que el laboratorio o empresa encargada de hacerlo debe de seguir.

⚠ Los laboratorios deben de estar acreditados por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

Ejemplo 2.2-1. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados

Supóngase que se tiene una instalación que elabora acero, ubicada en la zona metropolitana del valle de México, con la obligación de reportar la COA. Partiendo de la información de proceso, se detalla el siguiente recuadro de operaciones y equipos, misma que debe de ser congruente con el apartado 1.1 de la COA.

Recuadro 30. Listado de etapas, operaciones o equipos presentes en el proceso que son fuentes de emisión de contaminantes normados

Etapa de proceso (equipo o actividad)	# Bloque	Capacidad	Unidades	Combustible
Caldera	2.3	0.630	GJ/h	GN
Generador de vapor	2.4	120	GJ/h	GN
Calentador 1	2.5	10.5	GJ/h	Diesel
Calentador 2	2.6	45	GJ/h	Diesel
Horno de coquizado	2.7	110	GJ/h	GN (quemadores), carbón
Peletizado	2.8	180	GJ/h	GN, Gas de coque, de alto

Etapa de proceso (equipo o actividad)	# Bloque	Capacidad	Unidades	Combustible
				horno
Horno de Sinterizado	2.9	40	GJ/h	GN, coque, otros
Alto horno	2.10	800	GJ/h	Coque, GN
Horno Básico de Oxígeno	2.11	NA	GJ/h	NA
Molino de laminación	2.12	NA	GJ/h	NA
Horno de recocido	2.13	13	GJ/h	GN
Decapado	2.14	NA	GJ/h	NA

Nota: Los equipos de control de emisiones no generan contaminantes (al menos no al mismo medio que las emisiones que controlan), éstos son parte de algún otro equipo en dónde propiamente se producen (punto de generación); por ello, el equipo de control de emisiones muchas veces representa sólo el punto de emisión, que se reporta como tal en la sección II de la COA.
Nota 2: Los equipos mostrados en este ejemplo son solo aquellos que estarían sujetos a las NOMs existentes y son parte de una instalación mayor con otros procesos y unidades que no se detallan aquí para poder explicar la selección de normas más claramente.

Para identificar las normas aplicables se analiza la información obtenida en el paso anterior, éste es como sigue:

- Las calderas, generadores de vapor y calentadores de agua y aceite térmico son regulados por la NOM-085-SEMARNAT-2011 (publicada en el DOF el 2 de febrero del 2012) ya que son equipos de calentamiento indirecto. En ellos, los gases de combustión se generan a partir del combustible usado y no tocan a la corriente que calientan, sino que lo hacen a través de un material que sirve de barrera entre ambos (como el acero de un tubo).

- Para este ejemplo en particular, la SEMARNAT le solicitó a la empresa del ejemplo, en el documento "Licencia de Funcionamiento en materia de atmosfera" la inclusión de la medición de los NOx provenientes del alto horno según la NOM-085-SEMARNAT-2011, aunque este equipo estrictamente no sea regulado por ésta. La emisión de SOx no, ya que el azufre puede provenir también de la materia prima (pellets de mena de hierro, carbón y/o coque, sinterizado).

- De forma similar al caso anterior, se le pidió a la empresa que el horno de coquizado también queda sujeto a la NOM-085-SEMARNAT-2011 ya que la materia prima (carbón) actúa como combustible, generando emisiones a la atmósfera al mismo tiempo que se transforma en coque.

- La operación de peletizado, el horno de sinterizado, alto horno, horno básico de oxígeno, molinos de laminación, horno de recosido y decapado son equipos y etapas del proceso que generan partículas suspendidas en el aire, por lo que están reguladas por la NOM-043-SEMARNAT-1993.

Para determinar cuáles de las emisiones de contaminantes son parámetros normados se busca en el contenido de las normas, poniendo cuidado en aquellas bases que determinan bajo qué condiciones se aplicará la norma, el recuadro siguiente muestra la información obtenida.

Recuadro 31. Relación de los puntos de generación de contaminantes, los

contaminantes generados, las normas aplicables y las bases para la aplicación del nivel máximo permisible en cada caso

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Norma	Bases para la aplicación del nivel máximo permisible
2.3	Caldera de 0.63GJ/h que usa gas natural	CO	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 0.53 y 5.3GJ/h, combustible gaseoso, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible)
2.4	Generador de vapor de 120GJ/h que usa gas natural	CO	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 106 y 530GJ/h, combustible gaseoso, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		NOx		
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible)
2.5	Calentador de 10.5GJ/h de diesel	Partículas	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 5.3 y 42.4GJ/h, combustible líquido, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		SO_2		
		NOx		
		CO		
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible)
2.6	Calentador de 45GJ/h de diesel	Partículas	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 42.4 y 106GJ/h, combustible líquido, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		SO_2		
		NOx		
		CO		
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible)
2.7	Horno de coquizado de 110GJ/h	Partículas	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 106 y 530GJ/h, combustible sólido (carbón, GN para quemadores), instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. (requerido en la Licencia)
		SO_2		
		NOx		
		CO		
		Otros: según el combustible utilizado[1]		Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Norma	Bases para la aplicación del nivel máximo permisible
				generados[3] (hasta donde sea posible)
2.8 a 14	peletizado, horno de sinterizado, alto horno, horno básico de oxígeno, molinos de laminación, horno de recosido y decapado	Partículas	NOM-043-SEMARNAT-1993	Depende del flujo de gases en m^3/min a 298ºC y 101.325kPa, base seca (para zonas críticas en este caso).
		Otros: que no solo dependen del combustible utilizado[1]		Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible)
2.10	Alto horno	NOx	NOM-085-SEMARNAT-2011	Se solicitó en la Licencia de funcionamiento en atmósfera, expedida por la SEMARNAT[3]

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.
Nota 2: Los contaminantes emitidos por el proceso que no están normados, se deben de estimar por otros medios como balance de materiales, factores de emisión, modelos matemáticos etc. (cuando sea posible hacerlo). Haciendo necesario recurrir al conocimiento del proceso y literatura específica para hacer las estimaciones.
Nota 3: Este tipo de inclusiones son producto del análisis que hace la SEMARNAT para dar la licencia y se debe de tomar en cuenta para el cumplimiento de la normatividad ambiental.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4 etc.), la SEMARNAT pide que se usen los factores de emisión del IPCC, mismos que se resumen en el anexo II de este documento. Para los demás gases de combustión se puede usar otras fuentes como el AP42 secciones I y III. Para la estimación de dioxinas y furanos se sugiere recurrir al "Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos" que están en el **anexo II** de este documento.

Ya que se identificaron los parámetros normados, se extrae la información necesaria de cada uno, como el nivel máximo permisible y la frecuencia mínima de medición. Hay que considerar que algunos límites máximos están en función de la capacidad del equipo, tipo de combustible, la localización geográfica de la instalación, flujo de gases, tipo de tecnología o proceso productivo, así como si se trata de una instalación existente, modificada o nueva; la información se muestra en los recuadros siguientes.

Recuadro 32. Relación de los puntos de emisión, contaminantes normados, nivel máximo permisible y método de estimación y frecuencia aplicable, según las normas aplicables en cada caso

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Nivel máximo permisible	Método de estimación y frecuencia
2.3	Caldera de 0.63GJ/h que usa gas natural	CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química-Anual
		Otros: según el		Factores de emisión, cálculos de

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Nivel máximo permisible	Método de estimación y frecuencia
		combustible utilizado[1]		ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.4	Generador de vapor de 120GJ/h que usa gas natural	CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química-Semestral o determinación de O_2.
		NOx	110 ppmv	NOM-098-SEMARNAT Anexo 2 o Método 7e USEPA. semestral
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Varia	Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.5	Calentador de 10.5GJ/h de diesel	Partículas	75 mg/m^3	NMX-AA-010-2001. Anual
		SO_2	550 ppmv	Factores de emisión, análisis en chimenea o análisis químicos del combustible. Anual
		NOx	190 ppmv	NOM-098-SEMARNAT Anexo 2 o Método 7e USEPA. anual
		CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química-Anual.
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Varia	Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.6	Calentador de 45GJ/h de diesel	Partículas	60 mg/m^3	NMX-AA-010-2001. Anual
		SO_2	550 ppmv	Factores de emisión, análisis en chimenea o análisis químicos del combustible. Anual
		NOx	110 ppmv	NOM-098-SEMARNAT Anexo 2 o Método 7e USEPA. anual
		CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química-Anual.
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Varia	Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.7	Horno[3] de coquizado de 110GJ/h	Partículas	60 mg/m^3	NMX-AA-010-2001. semestral
		SO_2	550 ppmv	Factores de emisión, análisis en chimenea o análisis químicos del combustible. semestral
		NOx	110 ppmv	NOM-098-SEMARNAT Anexo 2 o Método 7e USEPA. anual
		CO	375 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química-semestral o determinación de O_2.
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Varia	Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.8 a 14	peletizado,	Partículas	Depende	NMX-AA-010-2001

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Nivel máximo permisible	Método de estimación y frecuencia
	horno de sinterizado, alto horno, horno básico de oxígeno, molinos de laminación, horno de recosido y decapado		del flujo de gases en m^3/min a 298K y 101.325kPa	
		Otros: que no solo dependen del combustible utilizado[2]		Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.10	Alto horno	NOx	110 ppmv	NOM-098-SEMARNAT Anexo 2 o Método 7e USEPA. semestral

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.
Nota 2: Los contaminantes emitidos por el proceso que no están normados, se deben de estimar por otros medios como balance de materiales, factores de emisión, modelos matemáticos etc. (cuando sea posible hacerlo). Haciendo necesario recurrir al conocimiento del proceso y literatura específica para hacer las estimaciones.
Nota 3: Este tipo de inclusiones son producto del análisis que hace la SEMARNAT para dar la licencia y se debe de tomar en cuenta para el cumplimiento de la normatividad ambiental.

Algoritmo 2.2-1. Cálculo del promedio de mediciones directas

Éste permite obtener el promedio aritmético común de los datos que se toman de un estudio de laboratorio.

Obtener la información del laboratorio o estudio de emisiones de la empresa, para auxiliarse en el cálculo, se puede utilizar una hoja de cálculo simple con los campos adecuados igual a la tabla 2.2 de la COA.

Recuadro 33. Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos

						Monitoreos						Sistema o equipo de control de emisiones		
Punto de emisión	Equipo o actividad sujeto a norma	Norma aplicable	Parámetro normado	Valor max perm	Unidad	1	2	3	4	Valor promedio	Unidad	Clave	Eficiencia %	Método de Cálculo Eficiencia

Puesto que el programa (software de reporte de la COA) no calcula el promedio, solamente se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, se debe de cuidar que la información corresponda al punto reportado, y que las unidades estén conforme a lo especificado en la norma correspondiente.

Ejemplo 2.2-2. Cálculo del promedio de mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 2.2 se parte de la información de los estudios de emisiones, supóngase que se cuenta con

el siguiente análisis de laboratorio y éste es el adecuado para tomar la información (es un equipo de entre 5,250 a 43,000 MJ/h de capacidad).

Estudio de emisiones a la Atmósfera

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE			RESULTADO		CONCLUSIONES
				Caldera No 2		
Óxidos de Nitrógeno.	190	ppm (v)		6,40	ppm (v)	Dentro Norma
	[1]		Emisión	0,08	kg/h	
Monóxido de Carbono	N/A	ppm		0,00	ppm	No aplica
	[2]		Emisión	0,000	kg/h	
Exceso aire	40	%		29,74	%	Dentro Norma

[1] Concentraciones a 760mmHg 25ºC y 5% de O2
[2] Concentraciones a condiciones de evaluación

Figura 33. Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera.

En éste se miden los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y exceso de aire para una caldera.

La medición de monóxido de carbono se usa para calcular el exceso de aire

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en la siguiente figura.

						Monitoreos						control de emisiones		
Punto de emision	Equipo o act sujeto a norma	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad	Clave	Eficiencia %	Met Cal Ef
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Nox	190	ppmv	8.4	10.6			9.5	ppmv	OC1	80	DI
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Ex de aire	40	%	29.54	26.44			27.99	%	NA	NA	

Figura 34. Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera

Nótese que en la hoja de cálculo se incluyó otra medición (para poder hacer un promedio, la NOM-85 pide como mínimo una) y que el punto de emisión vincula esta tabla de la COA al apartado 1.1 de la misma, la operación es, para el caso de los NOx es (8.4 + 10.6)/2=9.5ppm, se hace lo mismo para el exceso de aire.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de los estudios reales y fue tomado antes de la publicación de la NOM-085 SEMARNAT 2011.

Tabla 2.3. Emisiones anuales

En la presente se reportan tal cual las emisiones anuales de contaminantes a la

atmósfera, tanto los normados como los no normados, para poder llenar adecuadamente esta parte de la COA se muestran diversas metodologías para realizar los cálculos.

Metodología 2.3. General para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Para el caso de las sustancias que no están catalogadas como RETC se reportan en la tabla correspondiente (2.3 para las emisiones al aire, 3.2.3 para emisiones o transferencias a través de las descargas de agua, generadas de la operación normal etc.), pero para el caso de las sustancias RETC es importante determinar en donde se deben reportar, por lo anterior es necesario tener completa la información y los cálculos (al menos) del % de sustancias RETC, en los insumos, las emisiones a la atmósfera, las transferencias y emisiones líquidas, las transferencias de residuos peligrosos y de sustancias RETC contenidos en ellas (secciones 1.2, 1.3, 2.3, 3.2.3 y 4.1, en congruencia con las secciones 1.1, 2.2 y 3.2.1 para la operación normal). También se deben de considerar los equivalentes (emisiones y/o transferencias al aire, agua, suelo y RPs) de la operación anormal (arranques, paros y/o accidentes), para poder tomarlos en cuenta en los cálculos.

Por otra parte en las tablas 1.2 y 1.3 se reportan los insumos y productos “totales” respectivamente, mientras que en la tabla 5.1, solo se debe reportar la masa de la sustancia RETC contenida en ellos (si es el caso), dicha cantidad, debe estar basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Una situación similar ocurre entre la tabla 4.1 y la 5.2, pues en la tabla 4.1 se reporta la cantidad total de residuo peligroso generado, mientras que en la tabla 5.2 sólo se debe reportar (en transferencias) la cantidad de la sustancia RETC contenida en el residuo, basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Se sugiere ver la metodología de la tabla 5.2 para tener más claro en donde reportar cada cosa, el resto de las metodologías expuestas para la tabla 2.3, 3.2.3 y 4.1 ayudan a obtener la información con la cual se evaluará en qué tabla se reportan los contaminantes (todas las metodologías expuestas en el presente documento en las diferentes secciones, son complementarias ya que sirven para determinar los totales necesarios para tomar las decisiones).

Para comenzar con el análisis de la información solicitada en la tabla 2.3, donde se reportan las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto para los contaminantes normados como los no normados. A continuación se muestra un ejemplo de estimación de emisiones a partir de datos obtenidos por medición directa.

Algoritmo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Generalmente, los laboratorios que hacen muestreos de contaminantes atmosféricos, los reportan en unidades como partes por millón en volumen o mg/m^3 por lo que hay

que convertir dichas unidades a masa por año (kg/año, ton/año etc.).

1. Se consiguen los pesos moleculares de las sustancias que se van a utilizar, para calcularlos, se utiliza una tabla periódica de elementos para obtener las masas atómicas de los elementos que integran una molécula, mismas que al sumarse constituyen el dato deseado.

2. Se obtiene el volumen molar a condiciones que reporte el laboratorio, generalmente se reportan las cantidades bajo condiciones estándar, que corresponden a 25ºC (298.15K) y 760mmHg (una atmósfera de presión), para esto se puede utilizar la ecuación de gases ideales con una R = 0.082 Latm/(molK):

$$\text{Volumen molar} = \frac{\text{NRT}}{\text{P}} = \frac{(1\text{mol})(298.15\text{K})(0.082\text{Latm/molK})}{1\text{atm}} = 24.47\text{L}$$

3. Se divide el peso molecular del contaminante entre el volumen molar, para obtener la masa (gramos, libras, toneladas etc.) contenidas por cada unidad de volumen (g/L kg/L); como ya se explicó, generalmente se va a trabajar con g/mol, l/mol y g/L para cada caso.

   Un mol de cualquier gas, ocupa el mismo volumen, solo determinado por su temperatura y presión.

4. Una parte por millón en volumen es equivalente a una fracción de 1/1000,000 del volumen considerado, “n” partes por millón equivalen a una fracción de n/1000,000 del volumen considerado.

5. Se toma la concentración en ppm volumen promedio (de la tabla 2.2) y se aplican los pasos anteriores, así como las equivalencias de unidades necesarias (1,000L igual a un m^3, 1000mg igual a un gramo):

$$\frac{\text{X mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{Peso Molecular g/mol}}{\text{Volumen molar L/mol}} * \frac{\text{C ppm}}{1\text{x}10^6} * \frac{1{,}000\text{L}}{\text{m}^3} * \frac{1{,}000\text{mg}}{\text{g}} = \frac{\text{C} * \text{PM}}{24.47}$$

   En la ecuación anterior la “C” representa la concentración en ppm volumen y la “X” el valor (a calcular) de la concentración en mg/m^3, como podrá notarse, todas estas operaciones son iguales a multiplicar la concentración de partes por millón en volumen, por el peso molecular de la sustancia en sí y dividir el producto anterior entre el volumen molar a condiciones estándar (para este caso).

6. Para transformar la concentración expresada en mg/m^3 a unidades de emisión por año (kg/año por ejemplo) se multiplica la concentración promedio del contaminante por el flujo de los gases de chimenea (generalmente en m^3/min) por el tiempo de operación al año (horas) por el factor de conversión de mg a

kg (un kg tiene 1,000,000 miligramos) y de minutos a horas (una hora tiene 60 minutos):

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{X\ mg}{m^3} * \frac{F * m^3}{min} * \frac{T\ horas}{año} * \frac{60min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg}$$

En la ecuación anterior la E representa la emisión del contaminante en cuestión en kg/año, la "X" representa la concentración del contaminante en mg/m^3, la "F" representa el flujo de salida de la emisión con el contaminante en m^3/min (unidad común), la "T" es el tiempo de emisión que debe ser prácticamente igual al tiempo de operación del equipo o etapa de proceso que produce o libera el contaminante.

7. Se repite el procedimiento para cada punto de emisión del mismo contaminante y para cada tipo de contaminante (todos sus puntos de emisión), y se capturan en la tabla 2.3 (una hoja de cálculo puede ayudar mucho para realizar este algoritmo o algún otro para ajustar las unidades de las mediciones)

Ejemplo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Para ejemplificar el algoritmo anterior, supóngase una empresa del sector va a realizar la siguiente conversión de unidades sobre un parámetro normado. Para hacerlo, se usó la una hoja de cálculo como apoyo mostrada en la siguiente figura.

R=	0.082148 Latm/molK		P=	1 atm	V	
T=	298.15 K		N=	1 mol	24.49	L
Parametro normado	PM (g/gmol)	Tiempo de op (horas/año)	C PPMv	F m3/min	X mg/m3	E kg/año
SO2	64.05	4,147.00	345.00	3,187.57	902.21	715,568.87

Figura 35. Hoja de cálculo para la estimación de contaminantes por medición directa

Para este caso, el parámetro normado es el dióxido de azufre, cuyo peso molecular es de 64.05g/mol (se deja al lector comprobarlo), el tiempo de operación, la concentración promedio (base seca) y el flujo de los gases de salida se fijaron arbitrariamente para fines de este ejemplo.

Con los datos en la parte superior de la hoja de figura se calculó el volumen molar a las condiciones dadas (estándar), para calcular la concentración en mg/m^3 se hizo el siguiente cálculo:

$$\frac{\mathrm{X\ mg}}{\mathrm{m^3}} = \frac{\mathrm{C} * \mathrm{PM}}{24.4483} = \frac{345\mathrm{ppmv} * 64.05\mathrm{g/mol}}{24.47\mathrm{L/mol}} = \frac{902.21\mathrm{mg}}{\mathrm{m^3}}$$

Para calcular la emisión final se multiplica el flujo, por el tiempo de operación, por la concentración anterior:

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{902.21\ mg}{m^3} * \frac{3{,}187.57 * m^3}{min} * \frac{4{,}147\ horas}{año} * \frac{60min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg} = \frac{715{,}568.87kg}{año}$$

Factores de emisión

Son números que relacionan alguna variable del proceso con la emisión de algún contaminante o familia de contaminantes específicos, básicamente lo que hay que hacer es seleccionar el factor de emisión adecuado para la emisión a estimar y hacer el cálculo con la variable correcta del proceso, misma que está en función de la forma en la que se obtuvo el factor de emisión. Para estimar las sustancias emitidas que no están normadas, considere el siguiente algoritmo.

Algoritmo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión

1. Buscar en la literatura los factores de emisión de utilidad para estimar las emisiones que no fueron obtenidas por medición directa, usualmente se usan aquellos del AP-42 de la USEPA (EEUU), NPI de Australia, los del IPCC, la información contenida en los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de Unión Europea y los homónimos correspondientes a varios países Europeos (como Alemania y España) entre otros.

   Dentro de la literatura, encontrar el factor de emisión más adecuado para la estimación a realizar.

2. Determinar qué variable hay que conocer para usarse con el factor y la forma en la que se debe hacer el cálculo, esto es muy importante ya que se necesitará conocer el valor de la variable de proceso aplicable y como es que el autor (del factor de emisión) hizo la relación entre ellos.

   Usualmente las variables de proceso relacionadas a los factores de emisión son la cantidad de combustible o materia prima consumida, así como la producción y la operación a realizar es una simple multiplicación.

3. Si hay un método de control de emisiones (disminución o eliminación), para la que se está estimando (hay que cerciorarse de que dicho método tiene algún efecto sobre la emisión que se está calculando), se añade al cálculo, usualmente mediante otra multiplicación y/o división:
4. $$\mathrm{Ex} = \mathrm{NA} * \mathrm{FE} * (1 - \mathrm{E})$$

   Donde Ex es la emisión del contaminante “x”, NA es la variable de proceso ligada al factor, FE es el factor de emisión y E es la eficiencia del equipo de

control en fracción, si se utiliza % E tiene que dividirse entre 100.

Ejemplo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas)

Supóngase que se tienen 2 equipos de combustión en una empresa del sector. Para calcular las emisiones de CH_4, que es un contaminante no normado de efecto invernadero, se usaron factores de emisión que toman cuenta el combustible usado (gas natural y diesel), las operaciones se realizaron para este ejemplo en una hoja de cálculo como la mostrada a continuación.

Clave de equipo	Tipo de combustible	Combustible usad (en unidades mostradas)	PC GJ/unidad	Energia utilizada (GJ/año)	FE CH4 KgCH4/GJ	Eficiencia EC fracción	emisión kgCH4etq/año
028 Caldera	Gas Natural (m3)	211,345	0.03664766	7,745.30	1.00E-03	0.00	7.75
029 Calentador	Diesel (m3)	2,543,211	34.10725254	86,741,939.83	2.00E-04	0.00	17,360.00

Figura 36. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación del ejemplo mediante factores de emisión, de la emisión de metano a la atmósfera en calentadores y calderas

Los factores de emisión utilizados son los reportados por el IPCC (IPCC, 2003) por ser el metano un gas de efecto invernadero, ya que para calcular estas emisiones se pide utilizarlos (SEMARNAT, 2010c).

Puesto que los factores de emisión están en función de la cantidad de la energía obtenida a partir de ellos (GJ), en el cálculo se incluyeron los poderes caloríficos de los combustibles utilizados, al multiplicar este factor por la cantidad de combustible utilizado (en el año de reporte), se obtiene la energía utilizada.

Ya que los factores de emisión no incluyen el equipo de control de emisiones, es necesario conocer la eficiencia de éste en la disminución del contaminante a estimar, para efectos de este ejemplo, se supusieron los valores de cero para la caldera y el calentador. El dato del consumo de combustible debe de ser congruente con la información capturada en la tabla 1.4.1 y 2.1.1.

La hoja de cálculo que se utilizó, realiza en forma automática el siguiente cálculo:

$$E_{CH4}=NA*PC_{com}FE_{CH4}(1\text{-}Ef_{CH4})$$

$$E_{CH4}=\left(211{,}345\frac{m^3}{\text{año}}\right)\left(0.037\frac{\text{GJ}}{m^3}\right)\left(1X10^{-3}\frac{\text{kgCH4}}{\text{GJ}}\right)(1\text{-}0.0)=7.75\frac{\text{KgCH4}}{\text{año}}$$

Como se puede ver, el cálculo se realizó para la caldera de gas natural, la E_{CH4} representa la emisión de metano, NA el consumo de combustible en el periodo de reporte, PC_{com} el poder calorífico para el tipo de combustible usado y Ef la eficiencia

del equipo de control de emisiones (para metano), el mismo cálculo se utilizó la otra caldera.

Ejemplo 2.3-3a. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión, (ejemplo con alto horno)

Para el caso de equipos más típicos de este sector, la estimación de emisiones por medio del uso de factores de emisión inicia con conocer el proceso para poder seleccionar una fuente adecuada de factores a usar. Para el caso de este ejemplo, supóngase que se tiene un alto horno, sin sistemas de control de emisiones, tal que, la información del documento para las mejores técnicas disponibles para la industria siderúrgica, editado en y para la Unión Europea es adecuada (BREF, 2001a). La siguiente figura muestra un fragmento de una hoja de cálculo con los datos y que sirve de apoyo para realizar el cálculo.

Componente	Valor Bajo	Valor Alto	Valor tomado	Unidad
Flujo de gas de AH	1.00	7.00	50,000.00	X10E5 Nm3/h
Particulas	3,500.00	30,000.00	20,000.00	mg/Nm3
Mn	350.00	8,700.00	1,010.00	mg/Nm3
Pb	35.00	1,500.00	85.00	mg/Nm3
Zn	105.00	5,100.00	300.00	mg/Nm3
Hidrocarburos (HxHy)	67.00	250.00	125.00	mg/Nm3
H2S	160.00	400.00	162.00	mg/Nm3
Cianuros (CN-)	0.26	1.00	0.55	mg/Nm3
Amoniaco (NH3)	10.00	40.00	23.00	mg/Nm3
Benzo pireno	0.08	0.28	0.12	mg/Nm3
Fluoranteno	0.15	0.56	0.27	mg/Nm3
CO	20.00	28.00	22.11	vol%
CO2	17.00	25.00	20.35	vol%
H2	1.00	5.00	4.34	vol%

Figura 37. Imagen de la hoja de cálculo usada para recopilar la información para el cálculo de las emisiones generadas en el alto horno

Ya que se tiene identificada una buena fuente de factores de emisión para el proceso, lo siguiente es determinar cuáles valores son los más adecuados para el caso. Esto se hace a partir del conocimiento del proceso y de la información que el autor de los factores de emisión da en su documento (como se obtuvieron, que proceso matemático se llevó a cabo para obtenerlos, que consideraciones se hicieron durante la obtención del factor de emisión, que tan confiable es el FE a consideración del autor etc.), para fines de este ejemplo, el “valor tomado” para cada contaminante se fijo arbitrariamente, dentro de los límites que se encontraron en la literatura.

Ahora, considerando que se operaron 8,000 horas al año con un flujo de gases de alto horno de 50,000 Nm^3/h (metros cúbicos a condiciones estándar de temperatura y

presión, 101,325Pa y 278K) se hacen las operaciones correspondientes. Los resultados se resumen en la siguiente figura que es parte de la misma hoja de cálculo usada como apoyo.

Horas de op al año 8000

Gas de alto horno. (sin control de emisiones)

Componente	FE tomado	Unidad	Emisión S/C	Unidad
Flujo de gas de AH	**50,000.00**	Nm3/h	400,000,000.00	Nm3/año
Partículas	**20,000.00**	mg/Nm3	8,000,000.00	kg/año
Mn	**1,010.00**	mg/Nm3	404,000.00	kg/año
Pb	**85.00**	mg/Nm3	34,000.00	kg/año
Zn	**300.00**	mg/Nm3	120,000.00	kg/año
Hidrocarburos (HxHy)	**125.00**	mg/Nm3	50,000.00	kg/año
H2S	**162.00**	mg/Nm3	64,800.00	kg/año
Cianuros (CN-)	**0.55**	mg/Nm3	220.00	kg/año
Amoniaco (NH3)	**23.00**	mg/Nm3	9,200.00	kg/año
Benzo pireno	**0.12**	mg/Nm3	48.00	kg/año
Fluoranteno	**0.27**	mg/Nm3	108.00	kg/año
CO	**0.28**	kg/Nm3	110,619,136.96	kg/año
CO2	**0.40**	kg/Nm3	159,992,852.68	kg/año
H2	**3.88E-03**	kg/Nm3	1,550,969.36	kg/año

Figura 38 . Imagen de la hoja de cálculo con los resultados de la estimación de las emisiones generadas en el alto horno. (Nota: S/C significa “sin control” de emisiones)

Para dejar claro el cálculo realizado, el flujo total de gases al año se obtiene al multiplicar el flujo por hora por las horas de operación al año, que en este caso son 8,000:

$$\left(\frac{50{,}000\text{Nm}^3}{\text{h}}\right) * \left(\frac{8{,}000\text{h}}{\text{año}}\right) = \frac{400{,}000{,}000\text{Nm}^3}{\text{año}}$$

Para el caso de la emisión de partículas, se emiten 20,000mg/Nm^3, por lo que la emisión anual se obtiene al multiplicar esta cantidad por el flujo de gases antes calculado. Además se transforma la cantidad a kg para hacer el número más manejable y comparable a los demás:

$$\left(\frac{20{,}000\text{mg}}{\text{Nm}^3}\right) * \left(\frac{400{,}000{,}000\text{Nm}^3}{\text{año}}\right)\left(\frac{\text{kg}}{1\text{x}10^6\text{g}}\right) = \frac{8\text{x}10^6\text{Nm}^3}{\text{año}}$$

Se hace lo mismo con el resto de los contaminantes. Nótese que para el caso de los gases como el CO, CO_2 y H_2, la unidad reportada en la literatura es %vol, es decir,

por ciento en volumen, por lo que no se puede proceder igual, la conversión de unidades necesaria se ve en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 2.3-3b. Conversión de unidades para estimación de emisión de gases con factores de emisión

Para el caso de los gases (CO, CO_2 y H_2) del ejemplo anterior, no se puede proceder de la misma manera, la información está en “por ciento en volumen” y para manejarla se puede hacer lo siguiente (esta es solo una ruta posible): primero se calcula el volumen (o flujo parcial) parcial de cada gas, lo que se logra al multiplicar la fracción dada (el %vol) por el flujo de gas de alto horno total, después, se calcula el número de moles “N” que están contenidas en ese volumen parcial tomando en cuenta la temperatura y presión (273K y 101,323Pa), para hacerlo se puede utilizar cualquier ecuación de estado, por lo general la de “gas ideal” (PV=NRT) se usa en estos casos. En seguida, con los resultados anteriores y el peso molecular correspondiente, se estima la cantidad de materia de cada compuesto que fluye en el gas de alto horno. El cálculo es fácil de realizar y se muestra a continuación para el caso del CO:

$$V_{CO} = \frac{f_{CO}}{100} V_T = \frac{22.11}{100} 50{,}000 \frac{Nm^3}{h} = 11{,}055 \frac{Nm^3}{h}$$

$$m_{CO} = \frac{V_{CO} PM_{CO} P}{RT} = \frac{\left(\frac{11{,}055 Nm^3}{h}\right)\left(\frac{28g}{gmol}\right)(101{,}325Pa)}{\left(\frac{8.30865 m^3 Pa}{gmolK}\right)(273K)} = 13{,}827{,}392.27 \frac{g}{h}$$

Ahora el flujo de kg por Nm^3 se obtiene al dividir el flujo másico de CO entre el flujo volumétrico total de la corriente de gas de alto horno y convertirlo a kg/h como se muestra:

$$FE_{CO} = \frac{m_{CO}}{V_T} = \frac{\left(13{,}827{,}392.27 \frac{g}{h}\right)\left(\frac{kg}{1000g}\right)}{50{,}000 \frac{Nm^3}{h}} = 0.28 kg/Nm^3$$

Se hace lo mismo con los otros gases, usando los datos correspondientes a cada uno de ellos. La figura siguiente muestra el resumen de las operaciones realizadas y el peso molecular de cada gas.

	PM (g/gmol)	(V) Nm3/h	(m) g/h	(m) kg/h	(m/V) kg/Nm3
CO	28	11,055.00	13,827,392.12	13,827.39	0.28
CO2	44	10,175.00	19,999,106.58	19,999.11	0.40
H2	2	2,170.00	193,871.17	193.87	3.88E-03

Figura 39. Imagen de la hoja de cálculo usada para realizar los cálculos del cambio de unidades (o base de unidades) de los factores de emisión usados

Como se puede ver, los resultados son los que aparecen en el problema anterior, de esta forma ya se pueden tomar adecuadamente para el cálculo de emisiones correspondiente.

Ejemplo 2.3-3c. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. Control de emisiones y estimación de eficiencia de remoción

Suponga que ahora, en el mismo alto horno de los ejemplos anteriores, se le instala un sistema de dos etapas de control de emisiones (ciclón o precipitador electrostático seguido de un lavador de gas húmedo), para tal caso se hace exactamente lo mismo que en los ejemplos anteriores solo que con los factores de emisión correspondientes. La figura siguiente muestra un fragmento de la hoja de cálculo usada para recopilar la información tomada de la literatura (BREF, 2001a) para este caso.

Componente	Valor Bajo	Valor Alto	Valor tomado	Unidad
Flujo de gas de AH	1.00	7.00	50,000.00	X10E5 Nm3/h
Particulas	1.00	10.00	9.00	mg/Nm3
Mn	0.10	2.90	0.17	mg/Nm3
Pb	0.01	0.50	0.04	mg/Nm3
Zn	0.03	1.70	0.10	mg/Nm3
Hidrocarburos (HxHy)	0.00	0.00	125.00	mg/Nm3
H2S	0.00	14.00	12.00	mg/Nm3
Cianuros (CN-)	0.00	0.00	0.00	mg/Nm3
Amoniaco (NH3)	0.00	0.00	0.00	mg/Nm3
Benzo pireno	0.00	0.00	0.12	mg/Nm3
Fluoranteno	0.00	0.00	0.27	mg/Nm3
CO	20.00	28.00	22.11	vol%
CO2	17.00	25.00	20.35	vol%
H2	1.00	5.00	4.34	vol%

Figura 40. Imagen de la hoja de cálculo usada para la recopilación de información de los factores de emisión necesaria para la estimación de las emisiones generadas en el alto horno, con sistema de control de emisiones

Igual que en los ejemplos anteriores, los valores tomados como factores de emisión se fijaron arbitrariamente. El procedimiento de cálculo es igual que el que se mostró en los ejemplos 2.3-3a y 2.3-3b, los resultados se muestran en la figura siguiente.

Horas de op al año 8000

Gas de alto horno. con control de emisiones

Componente	FE tomado	Unidad	Emisión S/C	Unidad
Flujo de gas de AH	**50,000.00**	Nm3/h	400,000,000.00	Nm3/año
Particulas	**9.00**	mg/Nm3	3,600.00	kg/año
Mn	**0.17**	mg/Nm3	68.00	kg/año
Pb	**0.04**	mg/Nm3	16.00	kg/año
Zn	**0.10**	mg/Nm3	40.00	kg/año
Hidrocarburos (HxHy)	**125.00**	mg/Nm3	50,000.00	kg/año
H2S	**12.00**	mg/Nm3	4,800.00	kg/año
Cianuros (CN-)	**0.00**	mg/Nm3	0.00	kg/año
Amoniaco (NH3)	**0.00**	mg/Nm3	0.00	kg/año
Benzo pireno	**0.12**	mg/Nm3	48.00	kg/año
Fluoranteno	**0.27**	mg/Nm3	108.00	kg/año
CO	**0.28**	kg/Nm3	110,619,136.96	kg/año
CO2	**0.40**	kg/Nm3	159,992,852.68	kg/año
H2	**3.88E-03**	kg/Nm3	1,550,969.36	kg/año

Figura 41. Imagen de la hoja de cálculo con los resultados de la estimación de las emisiones generadas en el alto horno, con sistema de control de emisiones

Nota: Para el caso de los aromáticos policíclicos (benzopireno, fluoranteno y otros) y otros hidrocarburos (CxHy) no se tienen datos para hacer una estimación, ya que pueden variar según la especiación particular de cada sitio. Para este ejemplo se asume que todos pasan el sistema de lavado de gases (no necesariamente es cierto en un caso real). Algunos sistemas pueden recuperar hidrocarburos de las corrientes de gases de proceso, especialmente del gas de coque, que se puede mezclar con el de alto horno y otros para estos fines y para recuperar energía. En tal caso, la cantidad de hidrocarburos presentes será mucho menor.

Nota 2: para los cianuros y amoniaco, el cero se interpreta que queda en la corriente una cantidad mucho muy pequeña que no se puede determinar.

Ahora, supóngase que se tiene que calcular la eficiencia global del sistema de control de emisiones a partir de los cálculos antes realizados, para tal fin solo es necesario comparar ambas emisiones, con y sin control y determinar el porcentaje o fracción de la emisión con sistema de control respecto a la emisión original (sin control).

Para el caso de las partículas se tiene el siguiente cálculo:

$$\%\mathrm{EFr_P} = 100\left(1 - \frac{\mathrm{E_P^{CC}}}{\mathrm{E_P^{SC}}}\right) = 100\left(1 - \frac{3600\mathrm{kg/año}}{8\mathrm{X}10^{6}\mathrm{kg/año}}\right) = 99.96\%$$

Se hace lo miso para el resto de los contaminantes. Los resultados se muestran en la figura siguiente. Para el caso de los gases (CO, CO_2, H_2) el resultado es el mismo ya que el sistema de control no los altera, ya que el gas de alto horno solo se limpia antes de quemarse en alguna otra parte de la planta para recuperar energía (como por ejemplo en las estufas del alto horno para producir la ráfaga de aire caliente).

Componente	Emisión S/C	Unidad	Emisión CE	Unidad	%E remoción
Flujo de gas de AH	400,000,000.00	Nm3/año	400,000,000.00	Nm3/año	--
Particulas	8,000,000.00	kg/año	3,600.00	kg/año	99.96%
Mn	404,000.00	kg/año	68.00	kg/año	99.98%
Pb	34,000.00	kg/año	16.00	kg/año	99.95%
Zn	120,000.00	kg/año	40.00	kg/año	99.97%
Hidrocarburos (HxHy)	50,000.00	kg/año	50,000.00	kg/año	0.00%
H2S	64,800.00	kg/año	4,800.00	kg/año	92.59%
Cianuros (CN-)	220.00	kg/año	0.00	kg/año	100.00%
Amoniaco (NH3)	9,200.00	kg/año	0.00	kg/año	100.00%
Benzo pireno	48.00	kg/año	48.00	kg/año	0.00%
Fluoranteno	108.00	kg/año	108.00	kg/año	0.00%
CO	110,619,136.96	kg/año	110,619,136.96	kg/año	--
CO2	159,992,852.68	kg/año	159,992,852.68	kg/año	--
H2	1,550,969.36	kg/año	1,550,969.36	kg/año	--

Figura 42. Resultados del cálculo de emisiones a la atmosfera de contaminantes generados en el alto horno, con y sin sistemas de control de emisiones y eficiencia de remoción de los mismos

Ejemplo 2.3-3d. Emisión de NOx, dioxinas y furanos en el alto horno y cambio de base de factores de emisión

Estos contaminantes tienen especial importancia para la SEMARNAT dadas sus características toxicológicas, por este motivo es importante que se estimen también, dentro de la literatura (BREF, 2001a) que se consultó para este documento se encontró que para el alto horno se emiten hasta 0.004 µg-ITEQ/ton de acero líquido. Puesto que este factor de emisión está en función del acero líquido, se tiene que relacionar con el arrabio, para el caso de Europa, se tiene que 940kg de arrabio sirven para producir (en promedio ponderado) una tonelada de acero líquido. Siguiendo con el alto horno hipotético usado para la serie de ejemplos anteriores, suponga que éste produce al año 266,667 toneladas de arrabio y que se tiene un factor de emisión de 0.003 µg-ITEQ/ton de acero líquido (cantidades fijadas arbitrariamente para este ejemplo, se recomienda que se hagan mediciones de dioxinas y furanos en cada equipo que los produzca para tener información más confiable al respecto). El cálculo es el siguiente:

$$\left(266{,}667\,\frac{\text{ton A}}{\text{año}}\right)\left(\frac{\text{ton AL}}{0.940\text{ton A}}\right)\left(\frac{0.003\mu\text{gITEQ}}{\text{ton AL}}\right) = 851.06\ \mu\text{gITEQ/año}$$

Para el caso de los óxidos de nitrógeno, la fuente principal son generados por las

altas temperaturas, para el alto horno, se generan de 30 a 120g/ton de acero líquido, considerando que para este caso se generan 50g/ton de acero líquido (valor arbitrario, solo para este ejemplo, en la realidad se debe de determinar adecuadamente, ya sea por medición o por alguna otra técnica), el cálculo es similar al anterior:

$$\left(266{,}667\,\frac{\text{ton A}}{\text{año}}\right)\left(\frac{\text{ton AL}}{0.940\text{ton A}}\right)\left(\frac{50\text{g}}{\text{ton AL}}\right)\left(\frac{\text{ton}}{10^6\text{g}}\right) = 14.184\text{ton/año}$$

Como se vio en los cálculos anteriores, en ocasiones útil cambiar la base de los factores de emisión que se tienen con el objeto de hacerlos más accesibles y/o de relacionarlos con la producción del producto principal o de interés, en este caso, para pasar de mg/Nm^3 a g/ton de arrabio se necesita relacionar la producción total de arrabio con el flujo total de gases de alto (por año o por cualquier otro periodo de tiempo en el cual se tengan los datos). El cálculo es el siguiente:

$$\frac{\text{Flujo de GAH}}{\text{Prod de arrabio}} = \frac{\left(\frac{4\text{x}10^8\text{Nm}^3}{\text{año}}\right)}{\left(\frac{266{,}667\text{ton}}{\text{año}}\right)} = 1{,}500\,\frac{\text{Nm}^3}{\text{ton}}$$

Ahora con el resultado anterior se hace la multiplicación por cada factor de emisión que tenga como base el flujo de gases de alto horno, para el caso de las partículas con control de emisiones (ejemplos anteriores) el cálculo es el siguiente:

$$\left(\frac{9\text{mg}}{\text{Nm}^3}\right)\left(\frac{1500\text{Nm}^3}{\text{ton de arrabio}}\right)\left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}}\right) = 13.5\,\frac{\text{g}}{\text{ton de arrabio}}$$

Se hace lo mismo con el resto de los contaminantes.

Ejemplo 2.3-4a. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes

En una instalación que maneja hidrocarburos es común tener estas emisiones, sobre todo si no se lleva a cabo un programa de inspección y mantenimiento enfocado en medirlas, controlarlas y reducirlas, la EPA en el documento 453/R-95-117 titulado “Protocol for Equipment Leak Emisson Estimates” (USEPA, 1995) ha desarrollado diferentes enfoques, en esta serie de ejemplos se verán ejemplos simples de ellos que se utilizarán según la información disponible.

El primer enfoque se denomina “por factor de emisión promedio”, es el más simple de todos y requiere que se tenga un inventario de las fuentes de estas emisiones que incluye todas las válvulas (todos los tipos), sellos de bombas, compresores, registros de drenaje, bridas, líneas cerradas y demás elementos susceptibles de emitir hidrocarburos, clasificadas por el tipo de corriente contienen (hidrocarburos gaseosos, HC líquidos ligeros, HC líquidos pesados etc.)

Para fines de este ejemplo supóngase que se tiene una planta coquizadora con una capacidad de proceso de 1,500,000 toneladas de carbón al año y que además procesa el gas de coque tanto para eliminar de éste contaminantes como para recuperar productos útiles como alquitrán, aromáticos y otros hidrocarburos, sulfato de amonio y azufre. Tiene las siguientes fuentes de compuestos orgánicos totales (TOC por sus siglas en inglés).

	Tipo de corriente contenida	Cantidad	AVG kg/h	Emisión kg/h
Válvulas	Gas	1600	0.0268	42.88
	Líquido ligero	300	0.0109	3.27
	Líquido pesado	10	0.0023	0.023
Sellos de bombas	Líquido ligero	25	0.114	2.85
	Líquido pesado	2	0.021	0.042
Sellos de compresores	gas	6	0.636	3.816
Válvulas de relevo (PRV)	gas	20	0.16	3.2
Conectores	todas	15	0.00025	0.00375
lineas cerradas	todas	30	0.0023	0.069
Puertos de muestreo	todas	6	0.015	0.09
		2014		**56.24375**

Figura 43. Imagen de la hoja de cálculo usada con información de factores de emisión (promedio) y las correspondientes fuentes de emisiones difusas de la planta productora de coque

En la figura anterior se observa la información del inventario (ficticio) y de los factores de emisión “promedio” para este tipo de instalaciones, para obtener la emisión para cada tipo de fuente se hace la multiplicación del factor por el número de ellas, por ejemplo, el # de válvulas que manejan “gas” son 1,600 por el factor de emisión promedio de 0.0268kg/h da una emisión de 42.88kg/h correspondientes a este tipo de fuente, se hace lo mismo con todas las demás.

Después se suman las emisiones por hora para obtener la emisión de TOCs, que corresponde a 56.24375kg/h, si en el año todos los equipos operaron 8,000h, entonces la emisión de corresponde a 449.950 toneladas.

Nota 1: Los factores de emisión corresponden a la tabla 2.2 de la referencia (USEPA, 1995) y corresponden a los compuestos orgánicos totales (TOC por su siglas en ingles), estos incluyen compuestos no COVs como el metano y etano, en el caso de que se quiera separar las emisiones de metano y etano por separado es necesario tomar consideraciones especiales para hacer la especiación que tienen que ver con un conocimiento más profundo del proceso.

Nota 2: Los factores de emisión correspondientes a corrientes con agua e hidrocarburos aplican para concentraciones de agua cercanas al 50% hasta 99%, cuando la concentración de agua es mayor al 99% la emisión de TOC se considera despreciable.

Nota 3: Los factores de emisión de promedios no se hicieron pensando en reportar un solo equipo, sino para una población de ellos, tampoco hacen diferencias entre las diferentes instalaciones y características particulares, solo proveen una referencia cuando no existe una mejor forma de hacer estas estimaciones.

Nota 4: En el presente ejemplo se supone que toda la masa de los TOC se emite a la atmósfera, lo cual es cierto en la mayoría de las ocasiones o cuando menos es factible asumirlo sin generar un error considerable.

Nota 5: EL tiempo de operación debe de ser aquel en el cual el elemento contenga una corriente que lo haga susceptible de convertirlo en fuente de emisiones.

Nota 6: El presente ejemplo se hizo con factores de emisión de instalaciones de refinación de petróleo puesto que las plantas coquizadoras son también parte de refinerías (al menos las coquizadoras de petróleo) e instalaciones de gasificación de carbón, ya tienen cierta similitud con las que existen en siderúrgicas. En el sector de petróleo este tipo de emisiones es mucho mayor que en el metalúrgico por el volumen de hidrocarburos manejado.

Ejemplo 2.3-4b. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes

Continuando con el ejemplo anterior, se hará el cálculo de emisiones de TOC pero con los factores de emisión del segundo enfoque, que se denomina de intervalos, también se conoce como “leak/no leak”, para llevarlo a cabo requiere que se conozca el inventario de fuentes, como el caso anterior, pero haciendo la diferencia de cuales fuentes tienen una emisión menor a 10,000 PPMv y cuales igual o mayor a 10,000 PPMv, a las primeras se les considera de “emisiones fugitivas” y a las segundas de fugas (de ahí el nombre).

Para este ejemplo se trabajó con una hoja de cálculo con la información de factores de emisión de la tabla 2.6 de la referencia (USEPA, 1995) y la información supuesta, correspondiente a la instalación analizada.

	Tipo de corriente contenida	Cantidad	=>10,000 PPMv	Emisión kg/h	Cantidad	<10,0000 PPMv	Emisión kg/h
Válvulas	Gas	50	0.2626	13.13	1550	0.00006	0.093
	Líquido ligero	10	0.0852	0.852	290	0.0017	0.493
	Líquido pesado	1	0.00023	0.00023	9	0.00023	0.00207
Sellos de bombas	Líquido ligero	2	0.437	0.874	23	0.012	0.276
	Líquido pesado	0	0.3885	0	2	0.0135	0.027
Sellos de compresores	gas	0	1.608	0	6	0.0894	0.5364
Válvulas de relevo (PRV)	gas	0	1.691	0	20	0.0447	0.894
Conectores	todas	2	0.0375	0.075	13	0.00006	0.00078
lineas cerradas	todas	1	0.1195	0.1195	29	0.015	0.435
Puertos de muestreo	todas		NA			NA	
				15.05073			2.75725

Figura 44. Imagen de la hoja de cálculo usada con información de factores de emisión (metodología “leak, no leak” y las correspondientes fuentes de emisiones difusas de la planta de coque usadas como referencia para el ejemplo planteado

El mecanismo de cálculo es el mismo, se multiplica el factor correspondiente por la cantidad de fuentes de un tipo, en este enfoque es necesario conocer el intervalo de PPMv correspondientes a cada fuente, lo que implica un mayor esfuerzo aunque se obtiene un mejor estimado de la emisión de TOC.

Para obtener la emisión anual se necesita conocer el tiempo de operación de cada fuente, para este ejemplo se supone que operaron 8,000 horas al día, sumando las contribuciones de fugas y emisiones fugitivas se tiene 17.898kg/h (incluye 0.09kg/h mas del caso anterior por los puertos de muestro que no tienen factor en este) que producen una emisión anual de 143.183 toneladas de TOCs por año. Como se puede ver, la emisión por fugas corresponde poco más del 84%. Un mayor detalle en el conocimiento del equipo lleva a tener una mejor estimación de las emisiones, que por lo regular es de menor magnitud que la hecha solo con promedios (caso anterior).

Nota 1: Los factores de emisión corresponden a la tabla 2.6 de la referencia (USEPA, 1995) y corresponden a los compuestos orgánicos totales (TOC por su siglas en ingles), estos incluyen compuestos no COVs como el metano y etano, en el caso de que se quiera separar las emisiones de metano y etano por separado es necesario tomar consideraciones especiales para hacer la especiación que tienen que ver con un conocimiento más profundo del proceso.

Nota 2: Los factores de emisión correspondientes a corrientes con agua e hidrocarburos aplican para concentraciones de agua cercanas al 50% hasta 99%, cuando la concentración de agua es mayor al 99% la emisión de TOC se considera despreciable.

Nota 3: Estos factores no se hicieron pensando en reportar un solo equipo, sino para una población de ellos, tampoco hacen diferencias entre las diferentes instalaciones y características particulares, con excepción del “nivel de fuga” ya sitado, éstos proveen una mejor referencia que el caso anterior y son adecuados cuando no existe una mejor forma de hacer estas estimaciones.

Nota 4: En el presente ejemplo se supone que toda la masa de los TOC se emite a la atmosfera, lo cual es cierto en la mayoría de las ocasiones o cuando menos es factible asumirlo sin generar un error considerable.

Nota 5: EL tiempo de operación debe de ser aquel en el cual el elemento contenga una corriente que lo haga susceptible de convertirlo en fuente de emisiones.

Nota 6: El presente ejemplo se hizo con factores de emisión de instalaciones de refinación de petróleo puesto que las plantas coquizadoras son también parte de refinerías (al menos las coquizadoras de petróleo) y de instalaciones de gasificación

de carbón, ya tienen cierta similitud con las que existen en siderúrgicas. En el sector de petróleo este tipo de emisiones es mucho mayor que en el metalúrgico simplemente por el volumen de hidrocarburos manejado.

Ejemplo 2.3-4c. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes

El tercer enfoque conocido como de "Correlación EPA" ofrece un grado más de refinamiento en la estimación de emisiones de equipos, ya que proporciona una ecuación para predecir la tasa de emisiones a partir de los valores de muestreos de PPMv realizados por la instalación.

Para poderlo utilizar es necesario tener un inventario de las fuentes y además haber realizado mediciones de los PPMv que éstos emiten, las ecuaciones de correlación de la EPA, hechas a partir de diversos estudios se presentan a continuación.

						umbral superado de	
Equipo	PPMv	A	B	kg/h	kg/h a 0 PPMv	kg/h 10,000	kg/h 100,000
Válvulas (todas)	10,000	2.29E-06	0.746	2.21E-03	7.80E-06	0.064	0.14
Sellos de bombas (todas)	10,000	5.03E-05	0.61	1.39E-02	2.40E-05	0.074	0.16
Otros	10,000	1.36E-05	0.589	3.09E-03	4.00E-06	0.073	0.11
Conectores	10,000	1.53E-06	0.735	1.33E-03	7.50E-06	0.028	0.03
Bridas (todas)	10,000	4.61E-06	0.703	2.99E-03	3.10E-07	0.085	0.084
Lineas cerradas (todas)	10,000	2.20E-06	0.704	1.44E-03	2.00E-06	0.03	0.079

Figura 45. Imagen de la hoja de cálculo usada con información de factores de emisión (metodología "correlación EPA") y las correspondientes fuentes de emisiones difusas de la instalación analizada, usadas como referencia para el ejemplo planteado

Las ecuaciones propuestas por la EPA tienen la forma de $E=A*(PPMv)^B$ y se utilizan cuando el dispositivo de medición marca de 1 a 9,999 PPMv, aunque se pueden utilizar para mediciones mayores si éste cuenta con un sistema de dilución, cuando se supera el umbral del aparato (en este caso 10,000 PPMv o más) se utiliza el valor de emisión reportado en la 7ma columna y si se supera el de 100,000 el de la 8va, cuando el aparato marca 0 PPMv se toma el valor de emisión de la 6 columna ya que la experiencia muestra que éste no corresponde a 0.0kg/h.

Para poder aplicar estas ecuaciones es necesario tener el detalle de todas las fuentes con su correspondiente medida de PPMv realizadas por el personal de la planta, lo que requiere de un esfuerzo mayor y de consideraciones adicionales, por ejemplo, si no se puede muestrear todos los elementos y llevar el correspondiente registro, se tendrá que determinar una muestra estadística de las fuentes totales, hacer segmentos de PPMv y consideraciones finales para hacer el cálculo final de la emisión a reportar.

Ya sea midiendo a todas las fuentes presentes o a una muestra, en principio, las ecuaciones se utilizan de manera individual, por cada elemento, si se hacen varias mediciones para un elemento, nunca se promedian los PPMv medidos, sino que se hace un registro de emisiones por cada medición.

Muestreo individual

Equipo	Fecha	PPMv	A	B	kg/h/fuente
U10-PSV-023-111	2 de Enero de 2011	2,345	2.29E-06	0.746	7.48E-04
U10-PSV-023-111	5 de Marzo de 2011	5,673	2.29E-06	0.746	1.45E-03
U10-PSV-023-111	3 de Mayo de 2011	3,566	2.29E-06	0.746	1.02E-03
U10-PSV-023-111	4 de Julio de 2011	4,152	2.29E-06	0.746	1.15E-03
U10-PSV-023-111	1 de Septiembre de 2011	3,221	2.29E-06	0.746	9.48E-04
U10-PSV-023-111	6 de Noviembre de 2011	2755	2.29E-06	0.746	8.44E-04
				AVG=	1.03E-03

Figura 46. Detalle de la hoja de cálculo usada para la recopilación de información puntual de muestreo individual necesario para la aplicación de la metodología de correlación propuesta por la USEPA

Para calcular la emisión anual en la mayoría de los casos se recurre a un promedio aritmético de las emisiones calculadas, justo como en muestreos de otros contaminantes.

En el caso de un plan de muestreo, éste se debe de especificar claramente, así como la metodología seguida para hacer los cálculos que permitan hacer la estimación, por ejemplo, se mostrará un ejercicio de cálculo tomando como base la instalación de los ejemplos anteriores.

1. Se determina una muestra estadística de los elementos totales, misma que debe de ser representativa del total (la forma de determinarla puede variar en cada caso y es demasiado para explicarla aquí), para este ejemplo supongamos que para el caso de las válvulas, ésta se compone de 12 unidades, plenamente identificadas (se hace lo mismo con el resto de los tipos de fuentes pero el ejemplo solo seguirá el cálculo de las válvulas).

2. Cada mes se tomarán muestras de PPMv de las 12 unidades seleccionadas, por triplicado, cada lectura se anota y calculan los kg/h, se deja como valor del muestreo el promedio de los kg/h de cada ocasión. Para el mes siguiente se seleccionan otras 12 unidades a muestrear al azar.

3. Según los resultados obtenidos, se establecen niveles de emisión, así como la fracción de elementos totales que integra a cada uno, este criterio es el que se usarán para hacer la estimación total del resto de las unidades, para este caso, supongamos que se determina que sean 3 grupos, de 0 a 4,999, de 5,000 a 9,999 y de 10,000 a 99,999. Se muestra el cálculo a continuación.

Cálculo de la emisión		Total de elementos en la instalación		1,600 (Válvulas)						
Equipo	desde...	hasta...	%	Cantidad	PPMv	A	B	Dilución	kg/h/fuente	Emisión kg/h
Válvulas (todas)	1	4,999	90	1,440	1,979	2.29E-06	0.746	1	6.59E-04	9.49E-01
Válvulas (todas)	5,000	9,999	6.9	110	7,391	2.29E-06	0.746	1	1.76E-03	1.94E-01
Válvulas (todas)	10,000	99,999	3.1	50	4,927	2.29E-06	0.746	10	1.30E-02	6.46E-01
Total				**1,600**						**1.789**

h/año	emisión kg/año
8,000	**14,313.133**

Figura 47. Detalle de la hoja de cálculo usada para el cálculo de la emisión mediante la metodología de correlación de la USEPA (factores de emisión) para el ejemplo planteado.

4. Los PPMv que se usaron para hacer la estimación de las emisiones de cada segmento se determinaron para que el error del cálculo sea el mismo en las dos direcciones, es decir, si se diera el caso de que todos los elementos en un nivel de emisión estuvieran en el límite inferior, el error en la estimación sería el mismo que si estuvieran en el límite superior, este número se calcula fácilmente a partir de las ecuaciones de correlación. El tercer grupo toma sus mediciones con un sistema de dilución de aire de 10 a uno, por lo que los kg/h obtenidos se multiplican por 10.

5. Finalmente los kg/h se suman y se obtiene que de las válvulas de gas emiten 1.789kg/h, si se opera 8,000 horas en un año, la emisión anual es de 14.313 toneladas de TOCs, se hace todo este procedimiento para los otros tipos de elementos (sellos de bombas, compresores, bridas, etc.) y se suman.

   Nota 1: En el presente ejemplo se supone que toda la masa de los TOC se emite a la atmosfera, lo cual es cierto en la mayoría de las ocasiones o cuando menos es factible asumirlo sin generar un error considerable.

   Nota 2: El presente algoritmo de cálculo para la estimación de PPMv solo es un ejemplo simple de los protocolos de estimación de estos contaminantes, no pretende ser un modelo a seguir, de ejecutarse en una planta verdadera es responsabilidad de esta que se documente y fundamente bien, así como tomar en cuenta todos los factores propios de la operación y mantenimiento de una instalación verdadera, los detalles técnicos de la toma de muestras y el manejo de cualquier eventualidad que pudiera surgir para poder dar resultados óptimos.

   Nota 3: Si las ecuaciones de correlación de la EPA no son las más adecuadas, es posible desarrollar las propias para incluirlas en este tipo de estudios, para tal fin se puede ver el ejemplo 2.3-4d en donde se muestra de forma simple como pueden construirse a partir de muestreos reales.

Nota 4: EL tiempo de operación debe de ser aquel en el cual el elemento contenga una corriente que lo haga susceptible de convertirlo en fuente de emisiones.

Nota 5: El presente ejemplo se hizo con factores de emisión de instalaciones de refinación de petróleo puesto que las plantas coquizadoras son también parte de refinerías (al menos las coquizadoras de petróleo) y de gasificación de carbón, ya tienen cierta similitud con las que existen en siderúrgicas. En el sector de petróleo este tipo de emisiones es mucho mayor que en el metalúrgico por el volumen de hidrocarburos manejado.

Datos históricos

Estos consisten en utilizar datos de otros procesos, similares al propio o datos de años anteriores cuando las condiciones de operación son similares a las del año de reporte, para hacer estimados de contaminantes de los que no se tienen mediciones o factores de emisión apropiados.

Con frecuencia, se tienen variables de proceso que se relacionan unas con otras de forma lineal (al menos de manera práctica), es decir, que un incremento en una significa un incremento o disminución en la otra con una cierta proporcionalidad.

Cuando se tiene información que puede contener errores significativos, se prefiere establecer un polinomio (recta o curva) que no pase por cada punto de la medición sino cerca de ellos, para el caso de variables que se relacionan de una manera lineal, la construcción de una aproximación con mínimos cuadrados se hace de la siguiente manera.

Algoritmo 2.3.3. Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos

1. Se parte de una colección de datos cuya relación se presuma real y que reflejen la información relacionada con la emisión, es decir, se busca obtener una expresión matemática que permita calcular diferentes valores de una variable respecto a otra de forma lineal como la siguiente:

$$p(x) = a_o + a_1 x$$

   Donde a_0 es la ordenada de origen y a_1 es la pendiente, mientras que p(x) es la variable dependiente a calcular y x la variable independiente.

2. Se parte del siguiente supuesto:

$$\sum_{i=1}^{m} \left(p(xi) - f(xi)\right)^2 = \sum_{i=1}^{m} di^2 = mínimo$$

Es decir que la suma de los cuadrados de los valores absolutos de las diferencias entre la recta propuesta y los puntos dados (datos históricos colectados) sea un mínimo.

Se utilizan datos cuadrados puesto que lo que importa es la magnitud de la diferencia, así se evita el problema de cancelación de valores con diferencias positivas y negativas (todos los números elevados al cuadrado dan uno positivo).

3. Por lo tanto el problema se reduce a minimizar la siguiente expresión:

$$\sum_{i=0}^{m}[a_o + a_1 x_1 - f(x_1)]^2$$

4. Para encontrar el mínimo de la expresión planteada se deriva parcialmente respecto a a_o y luego parcialmente respecto a a_1, ambas derivadas se igualan a cero, posteriormente se desarrollan las sumatorias y se reagrupan los términos en función de a_o y a_1, quedando un sistema de 2 ecuaciones con dos incógnitas, (ambas con sumatorias), mismo que por su simplicidad se puede resolver por la regla de Cramer quedando de la siguiente manera:

$$a_o = \frac{[\sum_{i=1}^{m} f(x_1)][\sum_{i=1}^{m} x_i^2] - [\sum_{i=1}^{m} x_i][\sum_{i=1}^{m} f(x_i)x_i]}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - [\sum_{i=1}^{m} x_i]^2}$$

$$a_1 = \frac{m[\sum_{i=1}^{m} f(x_i)x_i] - [\sum_{i=1}^{m} f(x_1)][\sum_{i=1}^{m} x_i]}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - [\sum_{i=1}^{m} x_i]^2}$$

Recuerde que en una sumatoria la “i” representa el elemento iésimo (primero, segundo, tercero etc.) y “m” el total de elementos, a continuación se muestra un ejemplo para utilizar adecuadamente las fórmulas obtenidas.

Ejemplo 2.3-4d. Estimación de emisiones de TOCs, COVs, noCOVs e/o inorgánicos a través de aproximación polinomial con logaritmos

Como se vio previamente el ejemplo 2.3-3c, es posible construir una ecuación a partir de mediciones de PPMv y emisiones de hidrocarburos de diferentes fuentes, este esfuerzo es mucho mayor a los anteriores, por lo que solo debe de hacerse si el resultado tendrá más valor agregado que el que proporcionan los métodos anteriormente expuestos.

Para llevarlo a cabo primero se necesita elaborar un plan de muestreo adecuado para la instalación, parecido al que se mostró en el ejemplo anterior de la serie (2.3-4c que al menos lo es para estos ejemplos), ya que se tiene la información, la construcción de la herramienta es relativamente simple y se visualiza bien con este ejemplo. El trabajo, ya hecho se muestra en la siguiente figura, posterior a ella se

explica brevemente como se hizo.

PPMv medidos	Emisión TOC kg	log(PPMv) (xi)	log(TOC en kg) (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi	MSE
1	2.25E-07	0.00	-6.65	0.0000000E+00	0.00	0.39
3	5.22E-06	0.48	-5.28	2.2764469E-01	-2.52	0.05
5	6.40E-06	0.70	-5.19	4.8855907E-01	-3.63	0.00
7	1.11E-05	0.85	-4.95	7.1419070E-01	-4.19	0.02
9	1.56E-05	0.95	-4.81	9.1057877E-01	-4.59	0.03
10	1.79E-05	1.00	-4.75	1.0000000E+00	-4.75	0.03
20	2.89E-05	1.30	-4.54	1.6926790E+00	-5.91	0.00
35	6.55E-05	1.54	-4.18	2.3841461E+00	-6.46	0.02
50	7.88E-05	1.70	-4.10	2.8864991E+00	-6.97	0.00
70	9.11E-05	1.85	-4.04	3.4043868E+00	-7.46	0.00
90	1.35E-04	1.95	-3.87	3.8190638E+00	-7.57	0.00
100	1.76E-04	2.00	-3.75	4.0000000E+00	-7.51	0.01
200	2.22E-04	2.30	-3.65	5.2947390E+00	-8.41	0.02
350	4.34E-04	2.54	-3.36	6.4722822E+00	-8.55	0.02
500	6.80E-04	2.70	-3.17	7.2844391E+00	-8.55	0.01
700	9.98E-04	2.85	-3.00	8.0945829E+00	-8.54	0.01
900	1.52E-03	2.95	-2.82	8.7275488E+00	-8.32	0.00
1,000	2.34E-03	3.00	-2.63	9.0000000E+00	-7.89	0.01
2,000	4.55E-03	3.30	-2.34	1.0896799E+01	-7.73	0.00
3,500	7.10E-03	3.54	-2.15	1.2560418E+01	-7.62	0.00
5,000	1.11E-02	3.70	-1.95	1.3682379E+01	-7.23	0.00
7,000	1.44E-02	3.85	-1.84	1.4784779E+01	-7.08	0.00
9,000	1.82E-02	3.95	-1.74	1.5636034E+01	-6.88	0.00
10,000	2.51E-02	4.00	-1.60	1.6000000E+01	-6.40	0.00
		53.01	**-86.39**	1.4996175E+02	**-154.74**	**0.03**

Estimación

PPMv= 10,000
TOC (kg/hr)= 2.49E-02

ao= -6.0195443E+00
a1= 1.0957823E+00
FCEA= 1.08

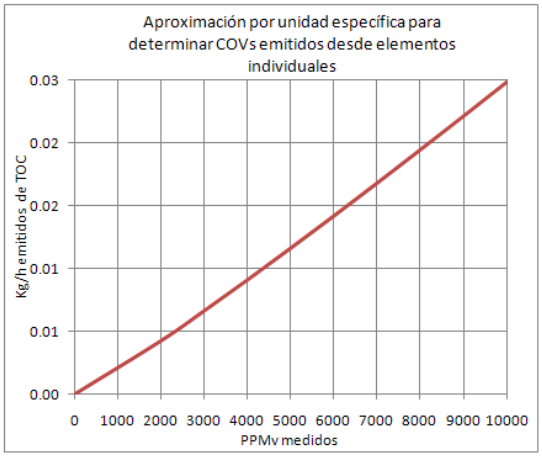


Figura 48. Imagen de la hoja de cálculo usada para construcción de ecuaciones de estimación de emisiones a través de la estimación polinomial con logaritmos para el ejemplo presente

Para hacer la correlación para el elemento seleccionado (por ejemplo la válvula PRV-023) se hacen los siguientes grupos o intervalos de valores:

1) 1 a 10 PPMv,
2) 11 a 100 PPMv,
3) 101 a 1000 PPMv,
4) 1001 a 10,000,

La medición se termina hasta los 10,000 PPMv porque de ahí en adelante se puede utilizar con confianza los factores de emisión y correlaciones generales propuestos por la EPA para hacer la estimación. Solo para este ejemplo, el usuario tendrá que delimitar en el caso real hasta donde debe hacerlo según su situación particular.

Después se debe de tener una serie de mediciones de PPMv y los correspondientes flujos másicos de una manera confiable (este trabajo implica todo un protocolo de muestreo y es la mayor carga de trabajo), para este ejemplo se fijaron arbitrariamente, la EPA con su experiencia en muestreos y correlación de datos recomienda hacer al menos 6 de cada intervalo para tener confiabilidad.

El procedimiento de correlación se hace igual al explicado anteriormente (en el algoritmo 2.3-3), con la diferencia de que los valores a usar en la correlación serán

los logaritmos, base 10, de cada elemento (se puede hacer también con logaritmos naturales).

Puesto que el cálculo lleva los valores a un espacio geométrico diferente al aritmético y luego los regresa, es necesario calcular un parámetro de corrección, éste empieza con obtener el error medio estándar (MSE por sus siglas en inglés) que es igual a la suma de las diferencias al cuadrado de los valores de la y original menos la y calculada con “ao” y “a1”. Como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\mathrm{MSE} = \frac{1}{\mathrm{n}-2}\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} \mathrm{r}_{\mathrm{i}}^{2}$$

En donde $r_i=Y_i-a_0-ax_i$

Con el valor del error estándar, se calcula el parámetro de corrección, que se hace mediante la suma de los primeros términos de su expresión como serie infinita (se toman los términos que s consideren necesarios):

$$\mathrm{FCEA} = 1 + \frac{(\mathrm{m}-1)\mathrm{T}}{\mathrm{m}} + \frac{(\mathrm{m}-1)^{3}\mathrm{T}^{2}}{\mathrm{m}^{2}2!\,(\mathrm{m}+1)} + \frac{(\mathrm{m}-1)^{5}\mathrm{T}^{3}}{\mathrm{m}^{3}3!\,(\mathrm{m}+1)(\mathrm{m}+3)} + \cdots,$$

En donde $T= (MSE/2)*(\ln 10)^2$ y m=número de muestras menos 1.

Finalmente se llega a una expresión útil que para este ejemplo es:

$$\text{Emisión de TOCs en } \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}} = (\mathrm{FCEA})10^{\mathrm{ao}}\mathrm{PPMv}^{\mathrm{a1}} = (1.076)10^{-6.019}\mathrm{PPMv}^{1.096}$$

De esta manera se puede correlacionar la medida en partes por millón en volumen con un flujo de compuestos orgánicos totales en kg/h, la ecuación ahora se puede utilizar como las de la EPA en estimaciones de emisiones de contaminantes, como la planteada en el ejemplo 2.3-3c.

Nota: Puesto que este ejercicio es específico para un elemento, no necesariamente servirá para cualquier otro elemento de emisión en la planta (bridas, sellos, otras válvulas etc.), como ya se dijo, se requiere de una adecuada planeación para determinar qué elementos muestrear para poder desarrollar herramientas de cálculo adecuadas para estimar todas las emisiones de TOC, COVs y no-COVs.

Nota 2. Los no-COVs incluyen típicamente al metano, etano, cloruro de metileno, 1,1,1 tricloroetano y algunos CFC entre otros.

Nota 3: Este procedimiento también se puede utilizar para emisiones de compuestos inorgánicos, como vapores de HCl, HF, NH_3, SO_2 entre otros, siempre y cuando se tenga algún dispositivo capaz de hacer mediciones de PPMv de estos compuestos.

Nota 4: Es de esperarse que las emisiones de contaminantes (TOCs, VOCs, noCOVs, inorgánicos) sean reducidas drásticamente a partir de modificaciones hechas ex profeso, en tales casos se ha observado que la reducción de emisiones, respecto al equipo o fuente sin ellas es como sigue.

Recuadro 34. Fuentes de emisiones fugitivas en la industria, con la correspondiente modificación o mejora para disminuirlas y la disminución verificada de dichas mejoras

Tipo de equipo	**Modificación o mejora**	**Disminución en las emisiones aproximada (%)**
Bombas	Diseño sin sellos	100
	Sistemas de venteo cerrado	90 (puede variar según los vapores colectados y como son dispuestos)
	Sello mecánico doble con fluido de barrera a mayor presión que el bombeado	90
Compresores	Sistemas de venteo cerrado	90
Dispositivos de relevo de presión (discos de ruptura o válvulas de relevo de presión mas sus combinaciones).	Sistemas de venteo cerrados	90 (puede variar según los vapores colectados y como son dispuestos)
	Montaje (adecuado) de discos de ruptura	100
Válvulas	Diseño sin sellos	100
Conectores	Soldadura conjunta	100
Líneas cerradas	casquetes, tapones, ciegos, segunda válvula.	100
Puertos de muestreo	Sistema de muestreo de bucle cerrado	100

Ejemplo 2.3-5a y 2.3-5b. Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos

Supóngase que se tiene un equipo de combustión en una empresa del sector que es similar a otros en la compañía y no se cuenta con una forma mejor de estimar sus emisiones de metano más que a partir de datos históricos de consumo de combustible de una caldera similar en tamaño, diseño y operación. Para este ejemplo, se hizo un ajuste con mínimos cuadrados, para calcular la emisión de CH_4, generando una ecuación que permita el cálculo de la actual. Supóngase que en el año de reporte se consumieron 123,456 metros cúbicos de gas natural en el equipo de interés.

La hoja de cálculo con los datos históricos y la regresión lineal se muestra en la siguiente figura.

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	123,467.00	4.78	1.5244100E+10	590,172.26
2	103,280.00	3.88	1.0666758E+10	400,726.40
3	97,280.00	3.40	9.4633984E+09	330,752.00
4	95,642.00	3.51	9.1473922E+09	335,230.48
5	134,789.00	4.77	1.8168075E+10	642,943.53
6	128,900.00	4.60	1.6615210E+10	592,940.00
7	101,221.00	3.60	1.0245691E+10	364,395.60
8	84,578.00	3.23	7.1534381E+09	273,186.94
9	122,021.00	4.64	1.4889124E+10	566,177.44
10	110,011.00	4.03	1.2102420E+10	443,525.33
11	137,745.00	4.80	1.8973685E+10	661,176.00
12	150,212.00	5.50	2.2563645E+10	826,904.70
13	130,189.00	4.90	1.6949176E+10	637,926.10
14	100,111.00	3.45	1.0022212E+10	345,382.95
15	123,550.00	4.53	1.5264603E+10	559,411.90
16	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
17	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
18	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
19	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
20	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**2,317,629.00**	**84.72**	2.7419539E+11	**10,017,486.81**

Figura 49. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 20 datos históricos

Los valores encontrados para a_o y a_1 son $1.1344374X10^{-1}$ y $3.5575238X10^{-5}$ respectivamente.

Puesto que en el equipo de interés el sistema de combustión es similar a los años anteriores (supuesto para este ejemplo), es adecuado postular que si se consume una cantidad de combustible “x” se generará una cierta cantidad de CH_4 proporcional respecto al histórico.

Para fines prácticos de esta metodología se construye una hoja de cálculo como la mostrada, en donde se observa la “m” que representa el total de datos del histórico (20 distintas entradas de datos, pueden ser meses, años etc.), cada xi es el consumo de combustible reportado (toneladas de carbón) y cada fxi son las toneladas de CH_4 emitidas.

La (xi)^2 y la xi*fxi se colocan en la hoja porque se necesita calcular su sumatoria para alimentar las ecuaciones obtenidas de a_o y a_1.

Con la hoja de cálculo así construida es fácil sustituir obtener los valores de a_o y a_1

con los cuales la hoja de cálculo hace la determinación del consumo actual que para este caso debe ser:

$$E_{CH4} = a_o + a_1 C_{com} = 1.1344374X10^{-1} + 3.5575238X10^{-5}(123{,}456 m^3) = 4.51 kg$$

En la siguiente gráfica se observa la comparación de los datos reales con el ajuste lineal realizado.

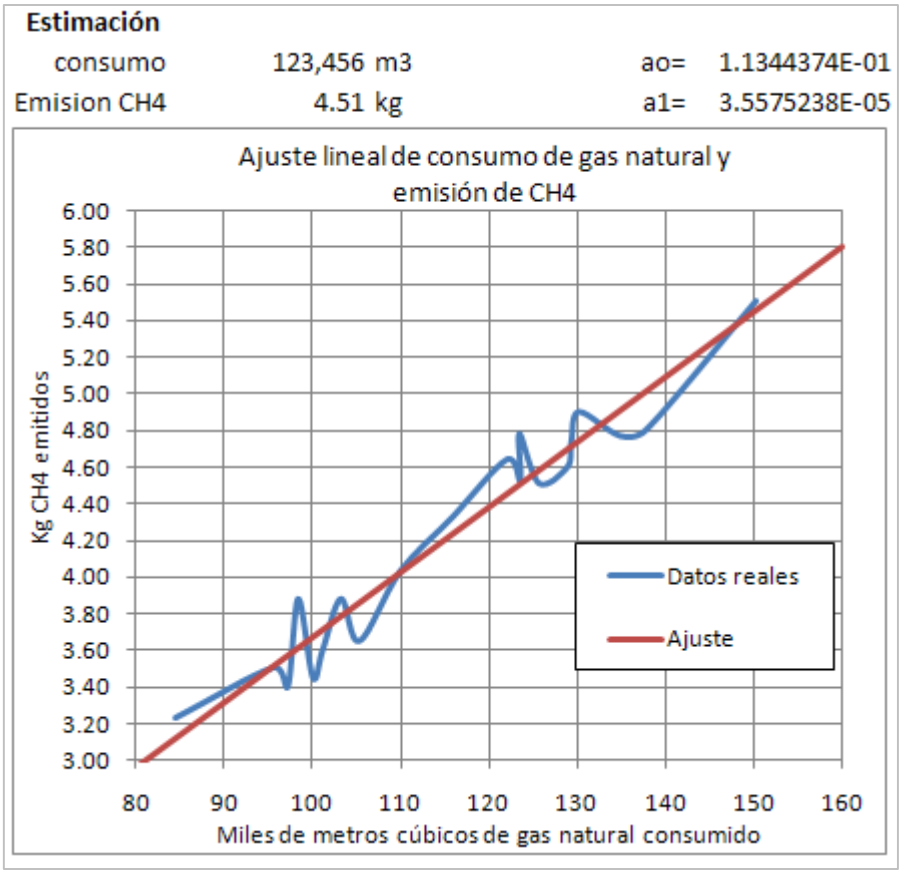


Figura 50. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones. Usando 20 datos

Ya que se emiten menos de 100 toneladas en el año de reporte la emisión no deberá reportarse en la tabla 5.2.

Nota: Las cantidades de metano producidas a partir del gas natural, son parecidas a las obtenidas mediante los factores de emisión del IPCC (no deben tomarse como referencia), se usó metano para hacer simple el ejemplo, pero en la realidad se puede utilizar para aquellos contaminantes que no cuenten con una mejor opción (medición directa, factores de emisión adecuados), se debe de justificar plenamente el uso de datos históricos propios (o de un proceso o equipo similar) para calcular una emisión, para el ejemplo se da por hecha esta justificación.

Nota 2: La SEMARNAT autoriza el uso de datos históricos siempre y cuando sean al

menos 5 datos o los provenientes de 5 años.

Si se hace el ejemplo anterior realizado con 5 datos, no cambia mucho el valor encontrado (para este caso), los datos tomados en cuenta son los últimos:

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
2	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
3	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
4	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
5	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**574,633.00**	**21.10**	6.6726466E+10	**2,446,635.18**

Figura 51. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 5 datos históricos

La nueva gráfica y los nuevos valores de ao y a1y del resultado son:

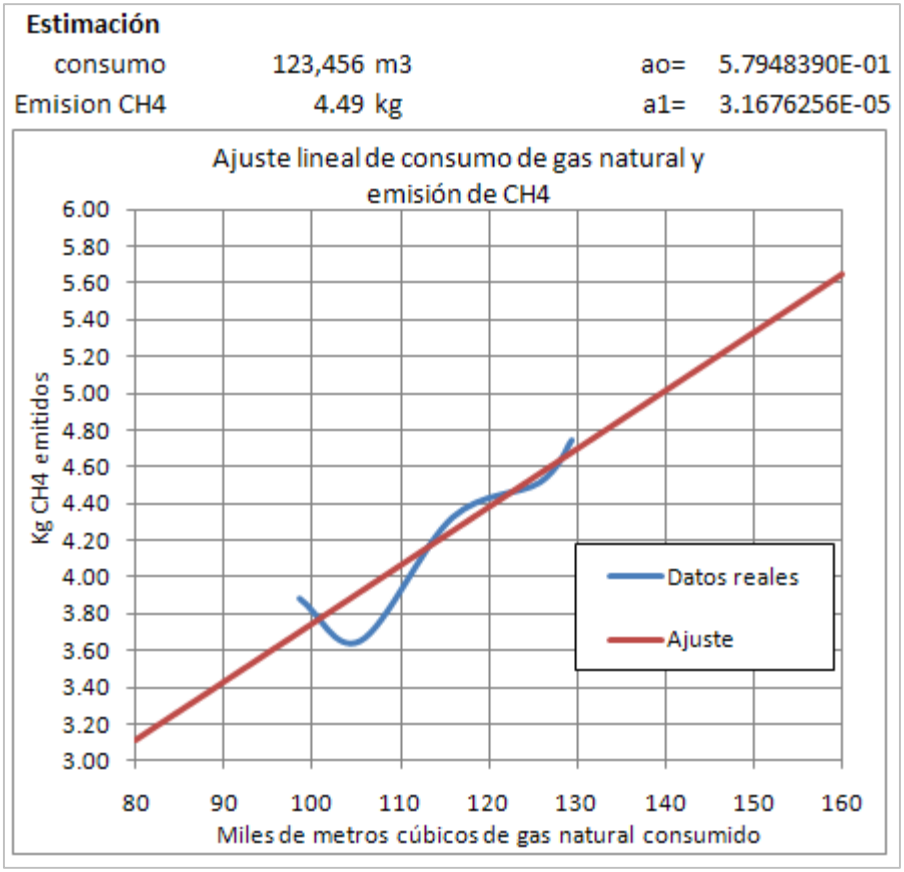


Figura 52. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones. Usando 5 datos

Nota: El cálculo de la emisión usando 20 datos y solo 5 no varía de forma

significativa (4.51 vs 4.49 kg de metano) ya que las mediciones fueron las adecuadas (para efectos del ejemplo), esto podría no suceder en los casos reales por lo que tener una mayor cantidad de datos minimizaría el posible error, se fijaron 5 datos como mínimo tratando de ser prácticos sin sacrificar demasiado la confiabilidad, pero no se limita a este número, de tener disponibles más datos (confiables) se recomienda usarlos.

Balance de materiales

Es una de las formas más empleadas en la industria para determinar salidas, entradas o acumulaciones en el proceso productivo, se basa en que la materia no se crea ni se destruye en el interior de éste, solo se transforma (para efectos prácticos, se transforma en otro tipo de materia), para hacer un balance emplea el siguiente algoritmo general.

Algoritmo 2.3-4. Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales

1. Delimitar el sistema a analizar, este por lo general es un equipo o una sección o etapa del proceso en donde se generan contaminantes.

2. Determinar las entradas y salidas del proceso, en este caso, corrientes de entrada y salida más las emisiones de contaminantes.

3. Identificar los componentes de interés y la fracción conocida de cada uno de ellos en cada corriente.

4. Plantear el sistema de ecuaciones correspondiente, el número de variables desconocidas debe de ser igual al número de variables conocidas (flujos, composiciones), si se tienen menos ecuaciones que variables el sistema esta subespecificado y no se puede resolver (al menos no por un balance simple), si existen más ecuaciones que variables el sistema está sobre especificado (existen datos de más).

5. Si existen reacciones químicas, éstas deben estar balaceadas y se plantean con toda la información que se disponga, con base en ellas se hace el planteamiento del consumo y/o producción de la sustancia de interés que para fines prácticos, se puede considerar como otra entrada y/o salida del proceso.

6. Resolver el sistema de ecuaciones, para ello una herramienta de cálculo electrónica suele ser de gran utilidad.

Ejemplo 2.3-6. Balance de materiales para la determinación de partículas emitidas a la atmósfera y determinación del cumplimiento de la NOM-043-SEMARNAT-1993

Este cálculo implica conocer la emisión bruta del equipo en cuestión y la cantidad de partículas retenidas por el sistema de control más un cálculo según la norma referida

para comparar. Supóngase que se tiene un EAF que durante el año de reporte produjo $1X10^6$ toneladas de acero líquido de baja aleación y el sistema de control de emisiones manejó 1,380,000Nm^3/h.

Para calcular las emisiones de partículas del equipo se toma el dato proporcionado por el documento (BREF, 2001a), que dice que comúnmente, se producen de 14 a 20kg de partículas por tonelada de acero de baja aleación (aunque en algunos casos se pueden emitir más), para este caso se tomará como factor de emisión la cantidad de 20kg/ton de acero líquido (determinado arbitrariamente para este ejemplo, en el caso real se tiene que tomar la cantidad que mas represente el caso). El cálculo correspondiente es el siguiente:

$$\text{Emisión de partículas} = \left(\frac{1X10^6 \text{ton de AL}}{\text{año}}\right)\left(\frac{0.020\text{ton}}{\text{ton AL}}\right) = \frac{20{,}000\text{ton}}{\text{año}}$$

Ahora hay que restarle a esta cantidad la masa de partículas colectadas por el sistema de control de emisiones (precipitadores, filtros de bolsas etc.), supóngase que para este caso, se tuvieron 19,876ton/año de partículas provenientes de este equipo, en tal caso la emisión real es la diferencia, que corresponde a 124ton/año de partículas.

Puesto que en ocasiones no es posible saber qué cantidad de partículas proviene de qué equipo, se puede obtener el mismo resultado a partir de la eficiencia del equipo de control, para este caso supóngase que es de 99.38%, el cálculo es el siguiente:

$$\text{Emisión de partículas} = \left(\frac{20{,}000\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(1 - \frac{99.38}{100}\right) = \frac{124\text{ton}}{\text{año}}$$

Por lo general, la eficiencia de estos sistemas es igual o mayor al 99% y si no se conoce la eficiencia real o puntual del equipo, muchas veces se toma la nominal que es proporcionada por el fabricante.

Si esta alternativa no es la más adecuada, también se puede recurrir a información dada en la literatura que toma en cuenta la emisión y el sistema de control, el documento (BREF, 2001a) menciona que para estos hornos, con sistema de control de emisiones, se tienen registradas emisiones de partículas entre 1 y 780g/ton de acero líquido, este intervalo de valores tiene un promedio de 124 y una desviación estándar de 166g/ton de acero líquido, y para siderúrgicas con sistemas de control de emisiones bien diseñados se logran emisiones de menos de 20g/ton de acero líquido. Para este equipo supóngase que a partir del conocimiento del proceso, se determina que el valor más representativo de emisión es el promedio, 124g/ton de acero líquido. La emisión real se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Emisión de partículas} = \left(\frac{1X10^6 \text{ton de AL}}{\text{año}}\right)\left(\frac{124\text{g}}{\text{ton AL}}\right)\left(\frac{\text{ton}}{1X10^6\text{g}}\right) = \frac{124\text{ton}}{\text{año}}$$

Las partículas colectadas tienen una composición que varia, aunque se encuentran ellas diversos metales con excepción del mercurio, que no es retirado junto con ellas de la corriente de gases. Como se puede ver en el presente ejemplo, todos los números concuerdan al utilizar diferentes formas de calcular la emisión, en los casos reales, generalmente no ocurre esto, por lo que el responsable del cálculo debe de elegir la forma de estimación más confiable según su caso.

Ahora, para saber si se cumple con la norma NOM-043, se necesita calcular el límite máximo de emisión de partículas, mismo que está en función del flujo de gas que lleva las partículas y de la zona en donde se encuentre la instalación. Para este ejemplo, supóngase que la instalación no está en una zona crítica.

Puesto que la ecuación requiere que el flujo de aire esté en metros cúbicos a condiciones normales (298K y 101,325Pa, base seca) por minuto, por lo que hay que ajustar la información que se tiene del proceso (1,380,000Mm3/h a 273K y 101,325Pa, base seca). El ajuste de condiciones es el siguiente:

$$1{,}380{,}000\,\frac{\mathrm{Nm^3}}{\mathrm{h}}\left(\frac{295\mathrm{K}}{273\mathrm{K}}\right) = 1{,}491{,}208.86\,\frac{\mathrm{nm^3}}{\mathrm{h}}$$

Para fines prácticos, en estas condiciones, el volumen de un gas es directamente proporcional a su temperatura, ya que la nueva condición tiene una temperatura mayor que la original, es lógico esperar que se tenga un volumen de gas mayor. Respecto a las unidades, en la literatura consultada se manejó el "Nm^3" como metro cúbico a condiciones "estándar", ahora para indicar las condiciones normales, se usó la nomenclatura "nm^3" para hacer la diferencia en este ejemplo. Puesto que no hay cambio de presión de una condición a otra, no es necesario hacer otro ajuste, únicamente obtener el flujo de gas en minutos, el cálculo es el siguiente:

$$\left(1{,}491{,}208.86\,\frac{nm^3}{h}\right)\left(\frac{h}{60min}\right) = 24{,}853.476\,\frac{nm^3}{min}$$

Con el valor ajustado, se hace el cálculo del límite máximo de emisión de partículas, usando la ecuación descrita en la norma, el cálculo es el siguiente:

$$\mathrm{E} = \frac{4{,}529.7}{\mathrm{C}^{0.42}} = \frac{4{,}529.7}{\left(24{,}853.476\,\frac{\mathrm{nm^3}}{\mathrm{min}}\right)^{0.42}} = 64.567\,\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{nm^3}}$$

Ahora se hace el cálculo de emisión máxima por año para compararlo con el real, obtenido previamente. El cálculo es el siguiente:

$$\left(\frac{64.567mg}{nm^3}\right)\left(\frac{ton}{1X10^9mg}\right)\left(\frac{1{,}491{,}208.86nm^3}{h}\right)\left(\frac{8{,}000h}{año}\right) = 770.26\,\frac{ton}{año}$$

Dado el resultado, la emisión del EAF con sistema de control de emisiones es menor al límite máximo calculado. De no tener el sistema de control sería imposible cumplir con esta norma.

Modelo matemático

Este tipo de metodologías de cálculo incluyen una comprensión más a detalle del proceso productivo, expresada en forma de ecuaciones, inecuaciones, matrices, etc. mediante las cuales se pueden hacer estimaciones y predicciones razonablemente buenas.

En el modelo matemático puede incluir la cinética de reacciones químicas, los fenómenos de transporte propios de cada etapa, balances de materia y energía, las características de cada equipo en particular etc. más una estrategia de solución (métodos numéricos y/o analíticos) para extraer información útil del modelo, por lo general, todo se incluye en un software que mediante una interface pide al usuario información del mismo proceso para estimar otro aspecto de él.

Algunos ejemplos de estos paquetes de cómputo disponibles para cálculos de ingeniería (particularmente ingeniería química y de generación de energía) son:

APMonitor Modeling Language, ASCEND, Aspen Plus, Aspen HYSYS, Aspen Custom Modeler by Aspen Technology, ASSETT, D-SPICE and K-Spice by Kongsberg Oil & Gas Technologies AS, CADSIM Plus by Aurel Systems Inc., CHEMCAD by Chemstations, COCO simulator, COMSOL Multiphysics, Design II for Windows by WinSim Inc., Distillation Expert Trainer, DWSIM (open-source), EcosimPro EMSO, the Environment for Modelling, Simulation and Optimisation from the ALSOC Project, Dymola FlowManager™ by FMC Technologies, GIBBSimgPROMS by PSE Ltd, INDISS by RSI, ICAS: Integrated Computer Aided System developed by CAPEC, IDEAS by Andritz Automation, ISE Simulator by VRTech Jacobian LIBPF, the C^{++} LIBrary for Process Flowsheeting, Mobatec Modeller by Mobatec, OLGA by SPT Group, Omegaland y Yokogawa, OpenModelica, PIPE-FLO Professional by Engineered Software, Inc., PottersWheel Matlab toolbox to calibrate parameters in chemical reaction networks, Prode Sim Properties, ProSimulator by Sim Infosystems, ProSimPlus by ProSim, Petro-SIM, PETROX, ProMax & TSWEET and PROSIM by Bryan Research & Engineering, SimCreate by TSC Simulation, Simulis by ProSim SPEEDUP by Roger W.H. Sargent and students, SolidSim - flowsheet simulation of solids processes by SolidSim Engineering GmbH, SuperPro Designer by IntelligenSysCAD System7 by Epcon International, UniSim Design & Shadow Plant by Honeywell, Usim Pac by Caspeo, VMGSim by Virtual Materials Group entre otros.

Para el caso de la producción de acero y ferroaleaciones, la Asociación Mundial del Acero, (World Steel Asociation) ha desarrollado una hoja de cálculo que permite calcular las emisiones de CO_2 y el consumo de energía a partir del consumo de insumos. El cálculo se basa en factores de emisión generales.

Cálculos de ingeniería

Éstos son todos aquellos que se hacen, con fundamento en el conocimiento del proceso mismo (empírico y teórico) para hacer una estimación específica, pueden incluir consideraciones y suposiciones muy particulares para el caso (deben estar fundamentadas).

Ejemplo 2.3-7a. Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido)

En el manejo de hidrocarburos (como el gas natural, usado como combustible) es común tener corrientes que son constituidas por componentes puros (o relativamente puros) y otras que llevan una gran cantidad de componentes (combustibles líquidos por ejemplo), aunque estimar la masa total de emisiones (TOCs, COVs, etc.) en ocasiones es necesario determinar qué y cuanto de cada componente es emitido.

Para lograrlo, es necesario hacer consideraciones particulares para cada caso, ya que el mecanismo y condiciones particulares que generan la emisión pueden variar, por ejemplo, si se tiene una corriente en fase gaseosa (gas o vapor), con diversos hidrocarburos en ella, la especiación de ellos será según la fracción en masa de cada uno de ellos. Supóngase que se tiene una corriente de gas natural con la siguiente composición.

Recuadro 35. Composición del gas natural en fracción masa para la especiación de emisiones iguales a la composición del fluido manejado

Componente	**Fracción en masa**
Metano	0.95
Etano	0.04
CO_2	.01

Y que la emisión total de compuestos orgánicos totales (TOCs) para las fuentes (todas) que manejan o contienen la corriente anterior, previamente estimadas son de 1.03kg/h operando 8,000h/año si se quiere determinar la emisión de gas metano se procede así:

$$\text{Emisión anual } \frac{\text{kg}}{\text{h}} = \left(1.03\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right)\left(8{,}000\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) = 8{,}240\frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Para estimar la emisión de metano se procede como ya se explicó:

$$\text{E}_{\text{CH4}} = \text{E}_{\text{TOC}}\left(\frac{\text{f}_{\text{CH4}}}{\text{f}_{\text{TOC}}}\right) = \left(8{,}240\frac{\text{kg}}{\text{año}}\right)\left(\frac{0.95}{0.99}\right) = 7{,}907.07\frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

Suponiendo que no haya otra emisión de metano en la instalación, los 8,240kg emitidos en el año de reporte se deben de reportar en la tabla 2.3 de la COA, si hubiera otras fuentes de emisiones, estas se tendrían que sumar y si el total fuera

mayor a 100,000kg/año entonces se reporta en la tabla 5.2 por ser una sustancia RETC.

Para el caso del CO_2 contenido (llamado "asociado") se hace lo mismo, la contribución a la emisión total proveniente de esta línea es:

$$E_{CO2} = \left(\frac{E_{TOC}}{f_{TOC}}\right) f_{CO2} = \left(\frac{8{,}240 \text{kg/año}}{0.99}\right) 0.01 = 82.23 \frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

Esta contribución se evalúa de igual forma que el metano ya que también es una sustancia RETC (umbral de emisión de 100,000kg), es decir, se suma con la de otras fuentes como otras líneas con CO_2 asociado, de quemadores, calentadores, calderas, otros procesos que lo generen y emitan etc.

Esta suposición también se puede aplicar a sustancias líquidas que tienen volatilidades muy similares.

Ejemplo 2.3-7b. Estimación de emisiones por especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido)

Continuando con el ejemplo anterior, si el mecanismo físico que genera la emisión es aquel en donde el líquido contenido en una corriente es constituido por componentes con volatilidades diferentes primero sufre una separación súbita de fases (flashes) el vapor que sale contendrá una fracción mayor de componentes ligeros.

Para ejemplificar la estimación partiendo del escenario anterior, supóngase que tiene una corriente de hidrocarburos (como los recuperados del gas de coque) con la siguiente composición:

Componente	x (frac peso liq)
Benceno	0.12
Tolueno	0.18
Etil Benceno	0.1
Estireno	0.59
heptano	0.01
Total	1

Figura 53. Imagen de la hoja de cálculo con la información de la composición de la mezcla de solventes usada en el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Para poder realizar los cálculos se necesita información adicional, como las constantes de la ecuación de Antoine para obtener la presión de vapor y el peso molecular y el umbral de emisión de sustancias RETC, estos valores se muestran a continuación.

	Antoine para Po			Más información utilizada				
	A	B	C	C	H	Cl	PM	Um kg/año
Benceno	9.28069	2788.507	-52.36	6	6	0	78.00	1000
Tolueno	9.3905	3094.543	-53.773	7	8	0	92.00	N.A.
Etil Benceno	9.39937	3279.468	-59.944	8	10	0	106.00	N.A.
Estireno	9.32315	3269.671	-67.15	8	8	0	104.00	1000
heptano	9.27321	2919.943	-56.25	7	16	0	100.00	N.A.

Figura 54. Imagen de la hoja de cálculo con la información consultada para el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Los cálculos se realizan de la siguiente manera: Se calculan las fracciones mol (Xi) de todos los componentes en el líquido, empleando la fracción peso del mismo (xi), y que fue dada anteriormente, para el caso del benceno el cálculo es como sigue (i=1):

$$X_i = \frac{x_i(\frac{1}{PM_i})}{\sum_1^n x_i(\frac{1}{PM_i})} = \frac{0.12(\frac{1}{78})}{0.12\left(\frac{1}{78}\right) + 0.18\left(\frac{1}{92}\right) + 0.10\left(\frac{1}{106}\right) + 0.59\left(\frac{1}{104}\right) + 0.01(\frac{1}{100})} = 0.1506$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, después se calcula la presión de vapor (real) de cada componente con la ecuación de Antoine, las constantes correspondientes (A, B y C) al componente y la temperatura en grados kelvin (T) para el caso del benceno se tiene:

$$\mathrm{Pv_i} = 100\mathrm{e}^{\mathrm{A_i}-\mathrm{B_i}/(\mathrm{T}+\mathrm{C_i})} = 100\mathrm{e}^{9.28069-2788.507/(298+(-52.36))} = 12.6020\mathrm{kPa}$$

Para este ejemplo supóngase que 25ºC representa adecuadamente las condiciones de evaporación observados en la fuente, esta temperatura se tiene que determinar adecuadamente en un caso real.

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, con los resultados anteriores se calcula la presión parcial de cada componente para el caso del benceno el cálculo es:

$$\mathrm{Pp_i} = \mathrm{X_i Pv_i} = 0.1506 * 12.6020\mathrm{kPa} = 1.8986\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo para obtener las otras presiones parciales de los otros componentes para que al sumarlos se obtenga la presión de vapor de la mezcla (Pv_T), que es de 3.2338kPa. Ahora, suponiendo una mezcla ideal, las fracciones mol del gas corresponden a las fracciones de las diferentes presiones parciales respecto a la presión de vapor de la mezcla, para el caso del benceno el cálculo es:

$$Y_i = \frac{Pp_i}{Pv_T} = \frac{1.8986kPa}{3.2338kPa} = 0.5871$$

Se hace lo mismo para el resto de los componentes. Para calcular el peso molecular promedio (PM_{pro} de la mezcla (el vapor), se suman los productos de la multiplicación del peso molecular de cada componente por la fracción mol en el vapor de este mismo, el resultado es 86.0589.

Si la emisión total anual de toda la línea que maneja la corriente del ejemplo es de 1803kg/año (supuesta para este ejemplo), calculada a partir de algún otro método de estimación de COVs totales (como los explicados en otros ejemplos), entonces la cantidad de moles se obtiene al dividir esta cantidad entre el PM_{pro} antes calculado, siendo el resultado de 86.0589, finalmente para estimar la emisión por componente se multiplica la fracción mol del gas por el PM de la especie por la emisión total en kgmol, para el caso del benceno es:

$$E_{ben} = f_i PM_i E_{TOT} = (0.5871)(78)\left(20.95\frac{\text{kgmol}}{\text{año}}\right) = 959.44\frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

Los cálculos anteriormente referidos se pueden hacer con facilidad en una hoja de cálculo como la que se presenta a continuación, en ella se aprecian todos los resultados.

Componente	x (frac peso liq)	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM avg	Em (kg/año)
Benceno	0.12	0.150660344	12.6020	1.8986	0.5871	45.7949	959.44
Tolueno	0.18	0.191600655	3.7618	0.7208	0.2229	20.5054	429.60
Etil Benceno	0.1	0.09238606	1.2567	0.1161	0.0359	3.8057	79.73
Estireno	0.59	0.555560019	0.7903	0.4391	0.1358	14.1209	295.84
heptano	0.01	0.009792922	6.0498	0.0592	0.0183	1.8320	38.38
Total	1	1	24.4606	3.2338	1.0000	86.0589	1,803.00
	COVs tot =	1,803.00	Kg/año derivados solamente del manejo				
	COVs tot =	20.95	kgmol/año				

Figura 55. Imagen de la hoja de cálculo usada para resolver el cálculo de estimaciones de emisiones fugitivas con composición diferente a la del fluido de la línea origen

Ahora se compara la emisión de benceno y estireno con el umbral de emisión, (1,000kg/año), suponiendo que esta sea la única fuente de estos contaminantes y no se alcanza a rebasar éste, se reportan en la tabla 2.3 en “otros”.

Nótese como la fracción mol de benceno en el gas es significativamente mayor que la correspondiente en el líquido, mientras que el caso del estireno es contrario, en estos casos es evidente que no se puede suponer que la concentración de la corriente que maneja la fuente es igual a la emisión de hidrocarburos a la atmósfera.

Registro de descargas (emisiones) a cuerpos de agua y transferencias de contaminantes en el agua

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta Sección se reporta el consumo o aprovechamiento de agua y los contaminantes que se emiten o transfieren a ésta. Los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Cálculo del volumen de aprovechamiento de agua de proceso y de servicios auxiliares,
- Determinación de puntos de descarga de agua residual de todo el establecimiento,
- Identificación del destino del agua residual,
- Determinaciones de los volúmenes de todos los puntos de descarga,
- Identificación de los parámetros que se miden, y los que se deben medir, en cada descarga,
- Cálculo de las emisiones y transferencias anuales de contaminantes de las descargas de aguas residuales.

Notas

1. Para el caso de descargas de aguas de desecho al alcantarillado municipal, el reporte se hace para la entidad federativa correspondiente, cuando dicha entidad federativa recopile o solicite esta información, de no ser así, se tiene que hacer el reporte a la federación.
2. Para las empresas que captan agua de lluvia y la utilicen, deberán de manifestarlo en la tabla 3.1 como “otra” fuente de extracción para ser considerado en el balance de aguas de la empresa.
3. Si el agua de lluvia captada se mezcla con algún material contaminante o con corrientes de agua de desecho y/o con aguas de proceso, se deberá incluir en el balance del agua y reportarse la descarga en la tabla 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3.

Para elaborar esta sección la información requerida se puede obtener de los siguientes documentos:

Recuadro E. Información requerida para reportar la Sección III de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 3.1 Aprovechamiento	
Información que se solicita: fuentes de extracción de agua, número de título de concesión o asignación, región hidrológica, aprovechamiento anual	
Documentos de soporte y referencias: título de concesión o asignación de la fuente de extracción o abastecimiento de agua (CNA-01-003, CNA-01-008 o CNA-01-010), Contrato de abastecimiento de agua con el municipio o la delegación, recibo/factura del servicio de abastecimiento de agua.	
• Elección incorrecta de la región hidrológica de acuerdo a la ubicación del establecimiento • Selección errónea de unidades	**Ejemplo 3.1** Registro y cálculo de consumos de agua

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 3.2.1 Descargas a bienes nacionales (emisión) y al alcantarillado (transferencias)	
Información que se solicita: tipo de descarga número de la descarga, procedencia de la descarga, destino de la descarga, nombre del cuerpo receptor de agua nacional, región hidrológica, tratamiento anual dentro del establecimiento	
Documentos de soporte y referencias: para emisión (descarga a cuerpo de aguas nacionales): permiso de descarga de aguas residuales (CNA-01-001), condiciones de descarga, gastos volumétricos de agua tratada; para transferencia (descarga al alcantarillado), permiso de descarga, gastos volumétricos de agua tratada.	
Reporte de descargas al alcantarillado como emisión, siendo estas transferencias	**Ejemplo 3.2.1** Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua
Tabla 3.2.2 Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Información que se solicita: volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Documentos de soporte y referencias: Gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales sólo cuando se descarga a aguas nacionales	
• El volumen total de descarga no corresponde a la suma de descargas consideradas como emisiones • Descargas reportadas en unidades diferentes a metros cúbicos, lo que magnifica el valor de la descarga	**Ver abajo en este recuadro, la información para la tabla 3.2.3 de la COA**
Tabla 3.2.3 Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales	
Información que se solicita: parámetro, volumen, concentración y emisión de cada descarga emisión total anual	
Documentos de soporte y referencias: de descargas que se emiten; reportes trimestrales que incluyen gastos volumétricos, estudios de monitoreos de las aguas residuales, presentados a la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales. De descargas que se transfieren: declaraciones trimestrales y anuales que presentan en las oficinas autorizadas por la Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP), monitoreos de descargas de aguas residuales, gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales.	
• El valor de la descarga no corresponde a las unidades de volumen (litros/año), concentración de cada contaminante (mg/litro) y emisión de cada contaminante (mg/año) • Omisión del reporte de parámetros normados para algunas descargas reportadas en la tabla 3.2.1 • Confusión en el reporte entre concentración y emisión • Error en el cálculo de emisión para cada contaminante • No se suman las emisiones de cada contaminante de todas las descargas, para obtener la emisión total anual • Cálculo incorrecto en la conversión de unidades al momento de reportar la emisión total anual	**Metodología general 3.2.2** para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Criterios para el reporte** de contaminantes en descargas de agua residuales cuando se tienen valores por debajo del límite de detección **Algoritmo 3.2.3-1** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Ejemplo 3.2.3-1a** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Figura 56** Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales. (parámetros de la NOM-002-SEMARNAT-1996) **Figura 57** Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas. **Ejemplo 3.2.3-1b** Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la concentración de cada uno

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	Ejemplo 3.2.3-2 Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

Metodologías y memorias de cálculo

Tabla 3.1. Aprovechamiento o uso de agua

En esta tabla se tiene que incluir cuánta agua se tomó de cada fuente (pozos, red de agua, etc.). Para obtener este dato, por lo general es suficiente con sumar los consumos parciales cuidando las unidades. Se sugiere llevar una hoja de cálculo en donde se pueda registrar adecuadamente el agua que se consume por tipo de fuente, de preferencia en metros cúbicos.

Ejemplo 3.1. Registro y cálculo de consumos de agua

Para una empresa del sector, se calcula el consumo de agua partiendo de los pagos de los consumos tomados de la red de suministro, los volúmenes de extracción de agua subterránea y superficial, la siguiente figura resume la información de la empresa.

Período de tiempo	Superficial m3	Subterránea m3	Red m3
enero	1,363		246
febrero	1,556		281
marzo	1,473		285
1er trimestre	4,392	0	812
2do trimestre	3,465	16,721	865
3er trimestre	3,753	13,422	722
4to trimestre	3,442	14,234	852
Totales	15,052.00	44,377.00	4,063.00

Figura 56. Imagen de la hoja de cálculo usada para recopilar la información de consumos de agua del ejemplo de cálculo de éstos. El resultado es la suma en cada caso.

Nota: La fila del 1er trimestre es la suma de los consumos por meses, se presenta así porque en algunos casos se tienen notas, facturas, permisos o mediciones de consumos por meses.

Para los datos en litros se hizo la conversión a metros cúbicos (dividir entre 1,000), y el resto fue sumar cada consumo.

Apartado 3.2. Descarga de aguas residuales

Tabla 3.2.1. Descarga a cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales (emisión) y alcantarillado (transferencia)

En la presente, se debe capturar la información que permita identificar en donde se realizan las descargas de agua residual, y en función de esto, definir si se trata de emisiones (cuando se envían a aguas o bienes nacionales) y/o transferencias (cuando se envían al alcantarillado); así como el tipo de tratamiento recibido y la cantidad de agua tratada dentro del establecimiento.

Para calcular las cantidades a reportar, la metodología más usada es la de registrar y sumar los volúmenes de agua tratada a lo largo del tiempo (un periodo anual de actividades), apoyándose en documentos y mediciones sobre las mismas.

Ejemplo 3.2-1. Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua

Partiendo de la información de pago de derechos de descargas de aguas residuales que se emiten (para riego) de una empresa del sector, de las descargas a un cuerpo superficial y del medidor de descargas de aguas residuales que se transfieren (al alcantarillado), se construyó la siguiente hoja de cálculo que se aprecia en la siguiente figura.

Agua para Riego

Trimestre	1ero	2do	3ero	4to	Total anual
Descarga (m^3)	152	201	110	114	577

Agua descargada a un cuerpo superficial de agua

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	130	134	121	98	77	88
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	143	155	67	75	113	131
Tota	1,332					

Agua descargada a las alcantarillas

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	119	101	88	73	64	69
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	77	80	45	65	70	75
Tota	926					

Figura 57. Imagen de la hoja de cálculo usada para el cálculo de los volúmenes de descargas de agua

Los totales corresponden a la suma de las descargas y transferencias de cada

periodo de tiempo, se cuidó que los datos ingresados en la hoja cálculo tuvieran las mismas unidades.

Tabla 3.2.2. Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales

Tabla 3.2.3. Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales

En estas tablas, se tiene que capturar la información que identifica los volúmenes de las descargas y contaminantes presentes en las descargas de agua residual, los cuales se emiten (a aguas o bienes nacionales) o se transfieren (al alcantarillado).

Para obtener el requerimiento de la tabla 3.2.2, el volumen total anual de descargas debe de corresponder a la suma los volúmenes de agua residual, pero sólo de las descargas que se vertieron en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales en un periodo anual de actividades, para ello, los documentos y mediciones sobre las mismas, son la fuente principal de información.

Para poder obtener el volumen de cada descarga, requerido por la tabla 3.2.3 se tienen que estimar básicamente igual que para la tabla 3.2.1. Para poder calcular la emisión o transferencia de contaminantes presentes en el agua, hay que considerar que éstas podrían reportarse en la tabla 5.2 por lo que se debe de hacer la misma consideración que se expuso para la tabla 2.3, misma que se muestra a continuación.

Metodología general 3.2.2. Reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Dada la estructura de la COA es importante saber en donde reportar la información, esta metodología es básicamente la misma que la 2.3, se sugiere revisarla junto con la 5.2 para tener más claridad sobre este importante aspecto del reporte de la COA.

El resto de los algoritmos y ejemplos presentes para esta tabla, apoyan en la elaboración de los cálculos que es necesario hacer antes de evaluar en dónde reportar la información.

Por lo general, en el cálculo de emisiones y transferencia de contaminantes presentes en el agua, se parte de mediciones directas, mismas que en ocasiones reportan valores por debajo del límite de detección (del método analítico de laboratorio), por lo que la SEMARNAT ha establecido criterios al respecto, mostrados a continuación. Posteriormente se muestran los ejemplos y algoritmos de cálculo relacionados con la medición directa, aunque también pueden hacerse por cualquier otra metodología (modelos matemáticos, balance de materia, factores de emisión, etc.) siempre y cuando esté justificado.

Criterios para el reporte de contaminantes en descargas de agua residuales cuando se tienen valores por debajo del límite de detección

Para estimar las emisiones al agua de contaminantes que presentan valores por debajo del límite de detección en los monitoreos realizados, el establecimiento debe usar un juicio razonable sobre la presencia y cantidad de contaminante, basado en la mejor información disponible. Una señal de que la cantidad de químico está por debajo del límite de detección no es equivalente a afirmar que el producto químico no está presente.

Se consideran los siguientes criterios para el reporte de contaminantes en descargas de aguas residuales:

a) Si todos los monitoreos para una sustancia química están por debajo del límite de detección y sin embargo se tiene conocimiento de que el químico está presente, esto es cuando el establecimiento tiene dentro de sus insumos la sustancia de referencia o esta se produce o maneja dentro del proceso, deberá emplearse y reportarse una concentración equivalente a la mitad del límite de detección.

b) Si todos los monitoreos para una sustancia química reportan un valor por debajo del límite de detección del método analítico y no existe ninguna posible fuente de la sustancia química en el proceso, se podrá emplear un valor de cero para el reporte y estimación de las emisiones.

c) Si un establecimiento genera una descarga de agua residual, la cual a su vez proviene de una corriente de alimentación al establecimiento y de acuerdo a los muestreos realizados por un laboratorio acreditado esta alimentación contiene de fondo una concentración de un contaminante. El establecimiento sujeto a reporte de la COA deberá estimar y reportar las emisiones considerando la contribución del contaminante generada por sus operaciones. El establecimiento deberá presentar los resultados de los monitoreos en formato impreso ante la SEMARNAT en conjunto con su COA, así como las memorias de cálculo empleadas en la estimación de las emisiones.

d) Si los monitoreos de una descarga de agua residual cuentan con al menos un valor de concentración por encima del límite de detección para el contaminante a reportar. En el cálculo del valor promedio de la concentración del contaminantes, deberá considerarse para los valores que se reportaron por debajo del límite de detección un valor de concentración equivalente al límite de detección y para los valores por encima del límite de detección deberá emplearse el valor numérico reportado en el monitoreo.

Algoritmo 3.2.3-1. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Dado que las normas en materia de agua piden una serie de parámetros ya incluidos

en la COA, cada empresa tendrá que tomar muestras de sus descargas (transferencias o emisiones), para hacer determinaciones de cada parámetro (que aplique a su caso), ya que la concentración a reportar en la COA debe ser el promedio aritmético de las concentraciones determinadas en el período de reporte. Este algoritmo, corresponde al cálculo de un promedio aritmético común (igual que el usado para el requerimiento de tabla 2.2).

Esta metodología corresponde a un promedio aritmético común:

1. Tomar la información del laboratorio o estudio de aguas residuales de la empresa, para auxiliarse en el cálculo, se puede utilizar una hoja de cálculo simple con los campos adecuados para la tabla 3.2.3.

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) solo pide el promedio (no los monitoreos), solo se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, cuidando que la información corresponda al punto reportado y que las unidades sean las mismas.

Ejemplo 3.2.3-1a. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 3.2.3 se parte de la información de los estudios de transferencias (para este caso). Supóngase una empresa del sector, cuenta con el siguiente análisis de laboratorio y éste es el adecuado para tomar la información.

Análisis de descargas de aguas

Dirección del laboratorio que las realizó

Nombre de la empresa que contrató al laboratorio para realizar los análisis de sus aguas residuales

Resumen de Resultados

Descarga	A 1	Maximos Permisibles NOM – 002
pH	7,34	DE 5,5 A 10,0
Temperatura (°C)	26,7	40°C
Conductividad (mmhos/cm)	1 223	N.A.
Materia Flotante	Ausencia	Ausente
Sólidos Sedimentables (ml/l)	0,6	7,5
Grasas y Aceites (mg/l)	26,13	75,0
Demanda Bioquimica de Oxígeno (mg/l)	163,47	150,0
Solidos Suspendidos Totales (mg/l)	80	125,0
Arsénico Total (mg/l)	<0,003 7	0,75
Cadmio Total (mg/l)	<0,009	0,75
Cianuro (mg/l)	<0,006	1,5
Cobre Total (mg/l)	0,073 5	15,0
Cromo Hexavalente (mg/l)	<0,031 8	0,75
Mercurio Total (mg/l)	<0,002 4	0,015
Níquel Total (mg/l)	<0,04	6,0
Plomo Total (mg/l)	<0,222	1,5
Zinc Total (mg/l)	0,678 4	9,0

Figura 58. Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales

En la presente se observa que se determinan las concentraciones de los parámetros pedidos por la NOM-002-SEMARNAT-1996.

La información presente en un estudio como éste, se ha concentrado en una hoja de cálculo que incluye las operaciones, misma que se muestra en la figura a

continuación.

					Monitoreos					
Descarga	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad
A1	NOM-002	pH	5.5 a 10		7.34	7.55	6.81	7.33	7.2575	
A1	NOM-002	Conductividad	NA	mmhos/cm	1223	1211	1145		1193	mmhos/cm
A1	NOM-002	Temp	40	C	26.7	27	26.3		26.666667	C
A1	NOM-002	Materia Flot	Ausente	mg/l	0	0			0	mg/l
A1	NOM-002	Sólidos Sed	7.5	mg/l	0.6	0.2	0.3		0.3666667	mg/l
A1	NOM-002	Grasas y aceites	75	mg/l	26.13	24.8			25.465	mg/l
A1	NOM-002	DBO	150	mg/l	67.55	59.45			63.5	mg/l
A1	NOM-002	SST	125	mg/l	83	87	85		85	mg/l
A1	NOM-002	As total	0.75	mg/l	0.21	0.12	0.15	0.13	0.1525	mg/l

Figura 59. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas

Las operaciones son automáticas, para el caso del As total el promedio corresponde a (0.21+0.12+0.15+0.13)/4=0.1525mg/l.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de magnitud de los estudios reales.

Ejemplo 3.2.3-1b. Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la concentración de cada uno

Una vez que se tienen las concentraciones promedio de cada contaminante o parámetro, se calcula la emisión de esa descarga en particular, para esto es necesario ingresar el volumen de dicha descarga en litros por año, (verificar que este sea correspondiente con el dato ingresado en la tabla 3.2.1) y multiplicarlo por la concentración en mg/L.

Una vez obtenida la emisión por cada descarga, se suman las contribuciones por parámetro o contaminante de todas las descargas para obtener la emisión total anual (al agua) de dicho contaminante.

Tomando la información del ejemplo anterior, la concentración del arsénico fue de 0.1525mg/L, si el flujo de la descarga en el año de reporte fue de 1,332m^3, la emisión de As de esa descarga fue de (0.1525mg/L)(1,332m^3/año)(1000L/m^3)=203,130mg emitidos al agua en el periodo correspondiente. Se hace lo mismo para el resto de los contaminantes.

Ahora supóngase que se tienen otras 2 descargas con volúmenes de 13,500m^3 y 30,000m^3 y con concentraciones promedio de As de 0.1223mg/L y 0.0755mg/L. El cálculo es igual para cada caso, siendo la emisión de cada una de estas descargas de 1,651,050mg/año y 2,265,000mg/año. Por lo tanto, la emisión total al agua de la empresa es la suma, que corresponde a 4,119,180mg/año. Puesto que se rebasa el umbral de emisión (de 1kg/año) para esta sustancia RETC, la emisión se debe de

reportar en la tabla 5.2, en caso contrario se reporta en la tabla 3.2.3.

A través del software de la COA solo se necesita capturar el volumen por descarga y la concentración promedio por cada contaminante. Realizar el cálculo (de la emisión) por otro medio (una hoja de cálculo por ejemplo) es útil en caso de un parámetro RETC (por ejemplo metales y sus compuestos) para poder decidir si se reporta en esta tabla o en la 5.2, de igual forma como se hizo con aquellos contaminantes RETC de la tabla 2.3.

Balance de materiales

En muchas plantas, se puede dar el caso de tomar el agua para enfriar algún equipo y posteriormente, devolverla a la fuente con unos grados más de temperatura y probablemente con una concentración de contaminantes ligeramente diferente a la del agua de entrada, en parte por la adición de contaminantes durante el uso de esta agua y en otra por la disminución del volumen de ésta por alguna causa como pérdidas por evaporación.

Nota: el algoritmo general para realizar balances de materiales es el mismo que el mostrado para la tabla 2.3.

Ejemplo 3.2.3-2. Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

En una empresa del sector, se hizo un balance de materiales para determinar, a partir de los análisis de laboratorio del agua de entrada y de salida, la cantidad de contaminantes agregados durante su uso. En la siguiente figura, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con las concentraciones, los flujos y los cálculos ya realizados.

	Entrada		Salida			
	Vol (L/año)	6,345,675	Vol (L/año)	5,711,108		
Contaminante	Conc. mg/L	mg/año	Conc. mg/L	Emi mg/año	Diferencia	Umbral mg
Temp	20.00		28.00		8	
Grasas y aceites	0.000000	0	0.000018	103	103	
As total	0.430000	2,728,640	0.623301	3,559,738	831,097	1,000,000.00
Cd total	0.560000	3,553,578	0.657322	3,754,039	200,461	1,000,000.00
CN total	1.210000	7,678,267	1.387742	7,925,546	247,279	1,000,000.00
Cu total	3.550000	22,527,146	3.959794	22,614,810	87,664	1,000,000.00
Cr hexa	0.000550	3,490	0.000767	4,381	891	1,000,000.00
Hg total	0.000400	2,538	0.000512	2,926	388	1,000,000.00
Ni total	2.790000	17,704,433	3.119963	17,818,443	114,010	1,000,000.00
Pb total	0.880000	5,584,194	0.987217	5,638,100	53,906	1,000,000.00
Zn total	2.340000	14,848,880	2.612371	14,919,533	70,654	1,000,000.00

Figura 60. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para recopilación de

información y para el cálculo del balance de materiales contaminantes presentes en el agua

Las mediciones de las concentraciones a la entrada y salida provienen del laboratorio, los flujos de entrada y salida fueron determinados por cálculos de ingeniería que se hacen considerando lo siguiente: conociendo las características del equipo en donde se utilizó el agua de enfriamiento, se calcula la carga térmica transferida al agua y con la diferencia de temperaturas de ésta, se estima el volumen de agua de entrada, para el volumen del agua de salida se estima la cantidad de pérdidas por evaporación.

La estimación de la masa de cada contaminante es la multiplicación de los flujos por las concentraciones. Una vez que se tienen los resultados de la masa a la entrada y la salida, se restan (salida menos entrada) y se determina la cantidad de contaminantes “aportados” por el proceso. Si esta diferencia es mayor al umbral, la información se carga en la tabla 5.2, y no en la tabla 3.2.3, para este caso ningún contaminante se reporta en la tabla 5.2.

Nota 2: Las diferencias que se obtienen pueden deberse a pequeños aportes del proceso pero también al margen de error de los métodos de medición.

Nota 3: En un caso real, el balance tiene que ser tan complejo como se necesite, considerando las unidades, etapas, salidas y entradas propias de una instalación. Este ejemplo supone un uso simple del agua (tal vez una etapa de lavado o agua de enfriamiento de un solo paso).

Nota 4: Supóngase, solo para este ejemplo, que no existen estos mismos contaminantes en emisiones al aire, ni en residuos peligrosos, ni hubo operación anormal (paros, arranques, accidentes) que los generara (si no fuera el caso, entonces se tendrían que sumar al análisis estos datos para determinar en donde se reportarían, como lo indica la metodología 5.2 y 2.3 de este documento).

Registro de la generación, manejo y transferencia de Residuos Peligrosos

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se reportan los Residuos Peligrosos Generados, su almacenamiento y manejo. Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Conocer cuáles son los residuos peligrosos que genera el establecimiento,
- Conocer la lista de residuos peligrosos registrados ante la SEMARNAT,
- Determinar si durante el año de reporte, se generaron nuevos residuos peligrosos,
- Calcular la cantidad de residuos generados y almacenados durante el año de reporte (bitácora del almacén temporal de residuos peligrosos),
- Calcular la transferencia de residuos peligrosos durante el año de reporte (manifiestos de entrega, transporte y recepción de residuos peligrosos),
- Conocer el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento,
- Para el caso de las empresas que utilizan los servicios de centros de acopio, conocer el nombre del segundo transportista (quien lleva los residuos del centro de acopio al destino final) y el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento.

Nota: Para las empresas del sector de industria metalúrgica a las que les aplique el artículo 17 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR), se deben de reportar en la tabla 4.1 como “otros” utilizando la clave “O”.

Para la correcta elaboración de esta sección, es importante recordar que existen varias tablas en las Normas Oficiales Mexicanas que clasifican las diferentes categorías de residuos peligrosos: como se puede ver en el siguiente recuadro:

Recuadro 36. Catálogo de claves de residuos en el instructivo para la elaboración de la COA

Tabla	Contenido de la tabla o listado	
4.5	Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Residuos Peligrosos y Suelos Contaminados.	
4.9a	Clasificación de Residuos Peligrosos NOM-052-SEMARNAT-2005	
	Listado 1	Clasificación de residuos peligrosos por fuente específica
	Listado 2	Clasificación de residuos peligrosos por fuente no específica
	Listado 3	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos agudos)
	Listado 4	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos crónicos)
	Listado 5	Clasificación por tipo de residuos, sujetos a condiciones particulares de manejo

Tabla	Contenido de la tabla o listado
4.9b	Residuos peligrosos y productos usados, caducos, retirados del comercio o de desecho, sujetos a planes de manejo
4.9c	Clave del tipo genérico para la identificación del residuo peligroso
4.10	Procesos típicos de reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final de residuos
4.11	Clave y clasificación de suelos a tratar
4.12	Clave y clasificación de los procesos de tratamiento de suelos contaminados

Además, la principal fuente de información son los documentos tramitados en materia de residuos peligrosos y/o sitios contaminados que se muestran en el siguiente recuadro:

Recuadro F. Información requerida para reportar la Sección IV de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 4.1 Registro de generación y transferencia de Residuos Peligrosos	
Información que se solicita: nombre y número de registro como generador, identificación del residuo, generación anual del residuo, área de generación, modalidad de manejo, plan de manejo, número de autorización o actividades de las condiciones particulares de manejo, transferencia de residuos peligrosos generados	
Documentos de soporte y referencias: registro como generador de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-017-A/B), NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos, bitácoras de residuos peligrosos y sitios contaminados (SEMARNAT-07-027-A/C/D) y manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032)	
• Reportan las cantidades de generación y transferencia de residuos en unidades diferentes a las de masa • Incoherencia en la trazabilidad de los residuos generados: si se transfirieron, están almacenados o se manejaron dentro del establecimiento • Las empresas transportistas o de destino final no cuentan con autorización de la SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes	**Figura 59** Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos. **Estimación** de la masa del residuo mediante el pesado directo, por promedios, por volumen **Ejemplo 4.1-1** Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa generadora
Tabla 4.2 almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento	
Información que se solicita: número de almacén, tipo de almacenamiento, características del almacén, residuos peligrosos almacenados, tiempo máximo de almacenamiento	
Documentos de soporte y referencias: bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), características físicas de la instalación para el almacenamiento de residuos peligrosos. Cuando aplique: Oficio de prórroga para el almacenamiento de residuos peligrosos	
El periodo de almacenamiento es mayor a 3 meses y no existe documento oficial de prórroga de almacenamiento	**Ejemplo 4.2-1** Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días
Tabla 4.3 manejo de residuos peligrosos	
Información que se solicita: actividad que realiza el establecimiento, número de identificación de la empresa generadora de residuos peligrosos, identificación del residuos, nombre y número de la autorización del transportista, modalidad de manejo, total manejado, nombre y No. de autorización de la empresa de destino final	
Documentos de soporte y referencias: Manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro	

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de residuos vigentes	
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	**Figura 64** Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros **Consideraciones especiales** para el llenado de la tabla 4.3
Tabla 4.4 Informe de atención a recomendaciones realizada a Planes de Manejo de Residuos Peligrosos	
Información que se solicita: recomendaciones, metas, indicadores, avance de metas, atención a las recomendaciones, justificación de acciones diferentes a las recomendaciones	
Documentos de soporte y referencias: plan de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-024-A/B/C/D), recomendaciones del plan de manejo, programa o acciones de cumplimiento de las recomendaciones	
• Hay omisión del seguimiento a las recomendaciones del plan de manejo • No se realizan las aclaraciones cuando no se da cumplimiento a las recomendaciones respectivas	
Tabla 4.5 Tratamiento de suelos contaminados	
Información que se solicita: número de identificación de la empresa prestadora de servicio, ubicación del sitio contaminado y modalidad del tratamiento, clave del suelo a tratar, tipo de tratamiento, total de tratamiento, nombre y número de autorización del transportista, nombre y número de autorización del destino final	
Documentos de soporte y referencias: manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de suelos contaminados y materiales semejantes a suelos contaminados vigentes	
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

Tabla 4.1. Registro de generación de residuos peligrosos

En esta tabla se captura la información referente a los residuos peligrosos generados en la empresa, ésta deberá de contratar a terceros autorizados por la SEMARNAT para manejarlos o transferirlos a otra empresa que los utilice como insumos dentro de un plan de manejo.

Las empresas generadoras que manejen sus RPs dentro de su establecimiento reportan la generación en la 4.1 y el manejo en la 4.3 solo cuando el manejo incluya

reciclaje y/o tratamiento, éstas no tienen número de autorización sino el número oficio, mismo que se captura en la parte superior de la tabla 4.3, (no en la columna que se observa a la derecha).

Cuando la empresa que maneja los residuos es parte de la misma empresa o consorcio pero está dada de alta con otra razón social, entonces, cada una reporta una COA, la empresa generadora reporta la tabla 4.1 y la tratadora la 4.1 y la 4.3.

Para el caso de las empresas tratadoras, en esta tabla deben de reportar los residuos que generen las actividades que éstas realicen, como pueden ser aquellos derivados del mantenimiento de sus instalaciones, los generados por sus procesos de tratamiento etc.

Para la estimación de las cantidades a reportar existen varias metodologías, generalmente las utilizadas son muy simples (pesado directo del RP, promedios de contenedores), aunque en estricto sentido se puede usar cualquiera (factores de emisión, balances de materiales, datos históricos, modelos matemáticos etc.), a continuación se presentan metodologías para los casos más comunes.

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.1 de la COA (de ser necesario) como la siguiente:

	Transferencia de los residuos		ID del residuo									Generación				
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	29-Ene-09	23-May-09	L6				X			X				5,267	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	05-Feb-09	01-Ago-09	L6				X			X				5,453	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	20-Mar-09	22-Jul-09	L6				X			X				3,876	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	15-Abr-09	05-Sep-09	L6				X			X				3,799	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	22-Jun-09	03-Nov-09	L6				X			X				2,349	kg	CM	TQ5	NA

Figura 61. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos. Nota: La información que se ve en la figura, corresponde a la compañía “Siderúrgica Nacional SA” que servirá en los ejemplos de esta Sección

Si se tienen varios lotes del mismo residuo, se puede hacer que la hoja de cálculo que los sume y/o haga las conversiones de unidades necesarias para que se tengan las cantidades totales listas para ingresarse al formato de la COA.

Estimación de la masa del residuo mediante el pesado directo

Se dan casos, en los que la empresa que maneja los residuos peligrosos, necesita del peso de éstos (muchas veces incluido el peso del contenedor) por lo que la empresa generadora o ambas realizan el pesado de todos los contenedores (tambos de 200 litros de capacidad por ejemplo), para este caso, solo es necesario consultar los certificados y documentos donde se registre esta información.

Estimación por promedios

Si se tienen varias unidades o contenedores de residuos peligrosos y no se pueden pesar todas las unidades, se toma una muestra representativa del total y se pesa cada uno de los contenedores, la suma total se divide entre el número de contenedores y el resultado se multiplica por el total de contenedores.

Estimación por volumen (para líquidos)

Si se conoce la densidad del residuo (por ejemplo, aceite hidráulico) y el volumen del contenedor, se calcula la masa multiplicando estas dos cantidades, adicionalmente se puede conocer el peso del contenedor vacío el que debe de sumarse, una vez conocido el peso estimado de cada contenedor, se multiplica por el número de contenedores para obtener la masa total del residuo.

⚠ Para registrar la modalidad de manejo, se deben de tener en cuenta los siguientes términos con la finalidad de evitar confusiones:

Disposición final es la acción de depositar o confinar permanentemente los residuos en sitios e instalaciones, cuyas características permitan prevenir su liberación al ambiente y las consecuentes afectaciones a la salud de la población y a los ecosistemas y sus elementos. La disposición final de residuos peligrosos puede realizarse en confinamiento controlado y/o confinamiento en formaciones geológicamente estables.

Por otra parte el reciclaje es la transformación de los residuos, a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico, evitando así su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas sin perjuicio para la salud, los ecosistemas o sus elementos; mientras que co-procesamiento es la integración ambientalmente segura de los residuos generados por una industria o fuente conocida, como insumo a otro proceso productivo.

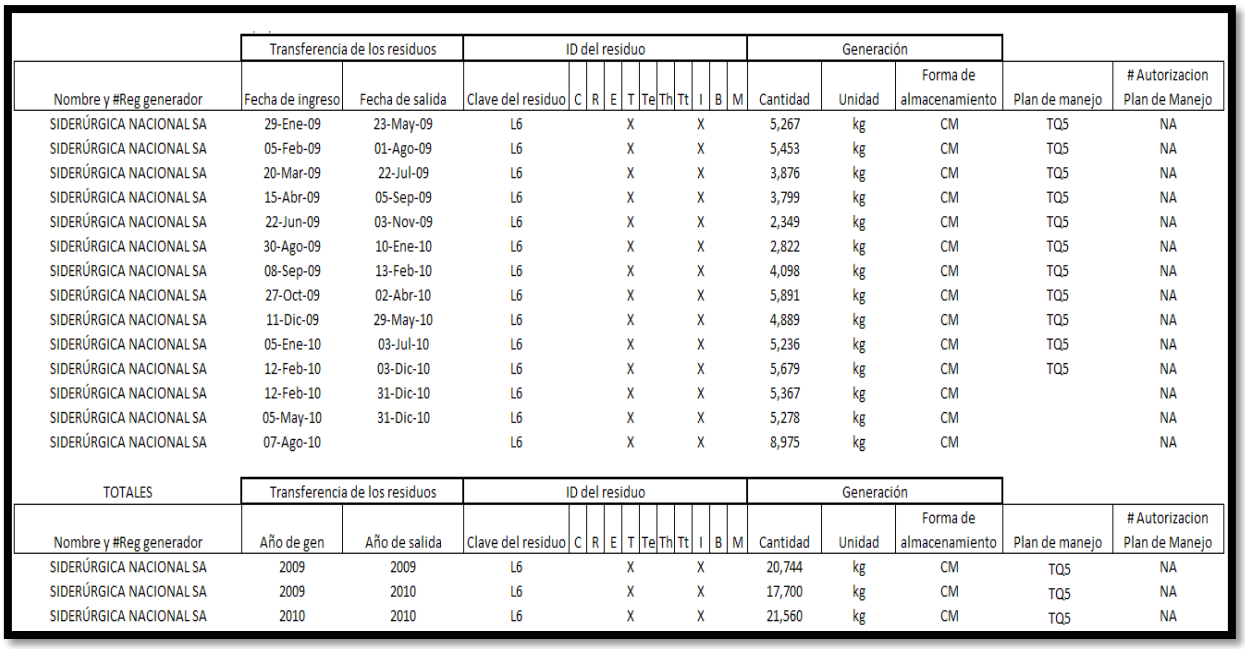
Tabla 4.1. Registro de transferencia de residuos peligrosos

En esta segunda parte de la tabla 4.1 se debe de identificar claramente qué cantidad y tipo de residuos se generaron en qué año y la cantidad de éstos que salieron en el año de reporte, para hacerlo se tiene que hacer un balance de materiales apoyándose en las fechas de entrada y salida de residuos peligrosos. No olvidar que aquí se anotan los residuos transferidos que se generaron dentro de la instalación.

A continuación se presenta un ejemplo del balance mencionado, Puesto que éste es igual tanto para empresas generadoras, generadoras que tratan sus propios residuos y tratadoras (o prestadoras de servicios de manejo) que tratan o transfieren residuos que ellas mismas generan, el ejemplo presente es útil y sirve de contexto al resto de los de esta sección.

Ejemplo 4.1-1. Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa generadora

En la siguiente hoja de cálculo se resume la información colectada del almacén de residuos peligrosos de RPs generados en la instalación de la empresa generadora (en este caso, la refinería "centenario"), así como el balance por año de entradas y salidas (parte de abajo) de la misma.



	Transferencia de los residuos		ID del residuo											Generación				
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	29-Ene-09	23-May-09	L6				X			X				5,267	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	05-Feb-09	01-Ago-09	L6				X			X				5,453	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	20-Mar-09	22-Jul-09	L6				X			X				3,876	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	15-Abr-09	05-Sep-09	L6				X			X				3,799	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	22-Jun-09	03-Nov-09	L6				X			X				2,349	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	30-Ago-09	10-Ene-10	L6				X			X				2,822	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	08-Sep-09	13-Feb-10	L6				X			X				4,098	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	27-Oct-09	02-Abr-10	L6				X			X				5,891	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	11-Dic-09	29-May-10	L6				X			X				4,889	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	05-Ene-10	03-Jul-10	L6				X			X				5,236	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	12-Feb-10	03-Dic-10	L6				X			X				5,679	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	12-Feb-10	31-Dic-10	L6				X			X				5,367	kg	CM		NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	05-May-10	31-Dic-10	L6				X			X				5,278	kg	CM		NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	07-Ago-10		L6				X			X				8,975	kg	CM		NA

TOTALES	Transferencia de los residuos		ID del residuo											Generación				
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	2009	2009	L6				X			X				20,744	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	2009	2010	L6				X			X				17,700	kg	CM	TQ5	NA
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	2010	2010	L6				X			X				21,560	kg	CM	TQ5	NA

Figura 62. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos

Nota: La empresa "Siderúrgica Nacional SA" servirá en los ejemplos de esta sección.

En la parte de arriba se observan las entradas y salidas de un tipo de residuo peligroso, que para este caso son lodos aceitosos generados en la "Siderúrgica Nacional S.A.", con la fecha correspondiente.

Para calcular el balance por año, se suman todos aquellos residuos que sean compatibles con el criterio de fechas (la hoja lo hace automáticamente en este caso), por ejemplo, para los residuos generados en el 2009 y transferidos ese mismo año solo se toman en cuenta los 5 primeros valores (obsérvese las fechas), es decir 5,2676+5,453+3,876+3,799+2,349 = 20,744kg, se hace lo mismo con los dos casos siguientes.

Si el año de reporte es el 2010, entonces de esta base de datos se toman para la COA los residuos transferidos en 2010 que se generaron en 2009 (17,700kg) y los residuos generados en 2010 que se transfirieron en 2010 (21,560kg).

El último lote de residuos no tiene fecha de salida porque todavía no salen del almacén, mismo que al ser transferido (en el 2011) se verá reflejado al reportar ese año en el 2012.

Nota: Al tener más de 6 meses en el almacén de RP, se debe contar con un permiso de la SEMARNAT para fines de este ejemplo.

Nótese como es que dos entradas de RPs tienen la misma fecha de entrada pero diferente fecha de salida, esto es porque un lote entró en la fecha 12-feb-10 pero solo una parte de éste salió el 3-dic-10 mientras que otra se quedó en el almacén.

La información de los transportistas, centros de acopio y empresa tratadora también se han incluido para este ejemplo, en la figura siguiente se muestran las celdas de la hoja de cálculo usada que contienen esta información.

	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	29-Ene-09	23-May-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	05-Feb-09	01-Ago-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	20-Mar-09	22-Jul-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	15-Abr-09	05-Sep-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	22-Jun-09	03-Nov-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	30-Ago-09	10-Ene-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	08-Sep-09	13-Feb-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	27-Oct-09	02-Abr-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	11-Dic-09	29-May-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	05-Ene-10	03-Jul-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	12-Feb-10	03-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	12-Feb-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	05-May-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	07-Ago-10					

TOTALES	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	2009	2009	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	2009	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
SIDERÚRGICA NACIONAL SA	2010	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México

Figura 63. Imagen de la hoja de cálculo con la información de los transportistas, centro de acopio y empresa tratadora contratada por la empresa generadora de residuos “Siderúrgica Nacional SA” usada para estos ejemplos

Como se ve en el ejemplo, la empresa tratadora, contratada por la “Siderúrgica Nacional SA” para hacer el tratamiento de sus residuos es “TREPESA de México” la cual tiene que hacer consideraciones adicionales para reportar la generación de RPs y sus transferencias, estos aspectos se pueden ver en la guía RPs.

Tabla 4.2. Almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento

En esta tabla se captura la información de las características del almacén (o almacenes) de residuos peligrosos de la empresa, apoyándose en los documentos adecuados o consultando al departamento o personal adecuado.

En la parte correspondiente al inventario de residuos se debe de reportar la cantidad máxima de cada residuo, generado en la instalación, que hubo en el año de reporte, sin incluir a aquellos que se recibieron de otros generadores (de ser el caso), así como el tiempo máximo que algún lote de cada residuo estuvo en el almacén.

El almacén físico puede ser el mismo para los RPs generados por la empresa que para aquellos generados por otras, dependiendo de criterios técnicos y logísticos, aunque el trámite para un almacén que guarde RPs de terceros es diferente al necesario solo para guardar RPs generados en la propia instalación. Esto con fundamento en el Artículo 80 de la Ley General de Prevención y Gestión Integral de Residuos y el Artículo 82 de su reglamento.

Ejemplo 4.2-1. Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días

Lo primero es capturar la información que se pide para detallar las características de cada almacén temporal de RPs que se tenga en la instalación, para ello se puede utilizar una hoja de cálculo, en la siguiente figura se ve parte de una, utilizada como base de datos y para hacer cálculos necesarios.

	ID del residuo		TIPO		Caract del almacén		
días	Clave del residuo	# Alm	BT	I	Loc	VEN	ILM
22	L6	1	X		LA	VN	IN
23	L6	1	X		LA	VN	IN
7	L7	1	X		LA	VN	IN
14	L7	1	X		LA	VN	IN

Figura 64. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa generadora de residuos “Siderúrgica Nacional SA” usada para estos ejemplos

Posteriormente hay que ingresar la información sobre los lotes que cada almacén guarda, el programa de reporte de la COA lo despliega en otra pantalla al hacer click en el rectángulo de RPs almacenados (columna siguiente a la derecha de ILM) en la siguiente figura se muestra otro fragmento de la hoja de cálculo usada como base de datos, bitácora y para hacer los cálculos necesarios.

Indentificación del generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida o	Días en el almacén	Oficio de prórroga	ID del residuo	Masa total del RP	U	Forma de almacenamiento
SIDERÚRGICA NAL SA	23-Jun-09	07-Jul-09	15		L6	400	ton	CM
SIDERÚRGICA NAL SA	05-May-09	06-May-09	2		L7	20	ton	CM

Figura 65. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa generadora de residuos “Siderúrgica Nacional SA” usada para estos

En la figura anterior, la identificación del generador que se ve es solo para resaltar, que solo se reporta en esta tabla (la 4.2 de la COA) aquellos residuos producidos por el establecimiento, las fechas de entrada y salida son para hacer el cálculo de los días en el almacén temporal, el oficio de prórroga es en caso de que el residuo tenga más de 6 meses almacenado (debe de incluir una fecha de prórroga), la identificación del residuo va de acuerdo a sus características y finalmente el volumen o masa que forma dicho residuo.

La información requerida en la tabla 4.2, constituye un complemento a la ingresada en la 4.1, por lo que se pueden obtener de una misma base de datos, de existir varios lotes iguales del mismo residuo, se pueden sumar previamente, tal y como se hizo en el ejemplo 4.1-1 para reportar aquí los residuos agrupados por tipo, para tal caso, el tiempo en el almacén será el del lote que duró más días en éste.

Para el reporte de la COA se pide que todo lo referente al manejo de RPs de terceros (empresas tratadoras, prestadoras de ese servicio) se incluya en la tabla 4.3, si una empresa trata sus propios RPs (generadora o tratadora) la generación va en la tabla 4.1 y en la 4.2 lo referente al almacén y el manejo del residuo en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Manejo de residuos peligrosos

Esta tabla la reportan empresas que manejan residuos peligrosos, ya sean tratadoras de RPs de terceros (la gran mayoría) o generadoras que manejan sus propios residuos o tratadoras que generan residuos a partir de sus procesos que son manejados (tratados, reciclados, etc.) por ella misma.

La forma de llenarla es muy similar a la de la tabla 4.1 pero identificando a la empresa que los generó, en la mayoría de los casos de los RPs reportados aquí, la empresa tratadora los recibe al prestar (a terceros) los servicios de recolección, transporte, acopio y/o manejo (coproceso, tratamiento, reciclado, reutilización, incineración, disposición final).

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.3 de la COA (de ser necesario) como la siguiente:

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. Del transportista 3	Nombre de la instalación receptora	Modalidad de manejo	Clave del metodo de	ID del residuo	Masa total del RP	U	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt8	Disp final		RP7/55	10	ton				X	X					
TREPESA de México pt1	QUIMITEC SA de SL	Transportes AB	no aplica	no aplica	Red química	TQ5	LR1	9.71E+06	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Pinturas INT	No aplica	no aplica	no aplica	Recuperación	TF7	S1, S2	22,567	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle	No aplica	no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle		no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		no aplica	no aplica	Incineración	TTT1	RP4/20	394	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt6	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,267	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,876	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,453	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,799	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	2,349	kg								X		

Figura 66. Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros

En hoja de cálculo utilizada (figura anterior), que es parte de una base de datos (al menos para este ejemplo), está toda la información necesaria para cargar la tabla 4.3 correspondiente en el programa de reporte de la COA y algunos campos extra que también son de utilidad.

El transportista 2 es aquel que lleva los RPs a la empresa tratadora, el transportista 3 es aquel que, de existir, los lleva de la empresa tratadora a otra similar (por ejemplo por falla de la primera), la instalación receptora es aquella que recibe los RPs de la primera (la instalación receptora que a su vez los transfiere).

Otro detalle de la presente hoja de cálculo es que como también tiene información útil para reportar las tablas 4.1, 4.2, 5.4.2 y 5.5 por eso, algunas filas corresponden al mismo residuo, pero a diferente sustancia RETC contenida en él.

Consideraciones especiales para el llenado de la tabla 4.3

Puesto que ésta tiene algunos detalles que son importantes para una adecuada comunicación entre el tratador y la autoridad, en este caso la SEMARNAT, se detallan aquí algunos aspectos importantes de la captura de la información, para lo cual se utilizará la siguiente figura con una imagen de la tabla 4.3 del programa de reporte de la COA.

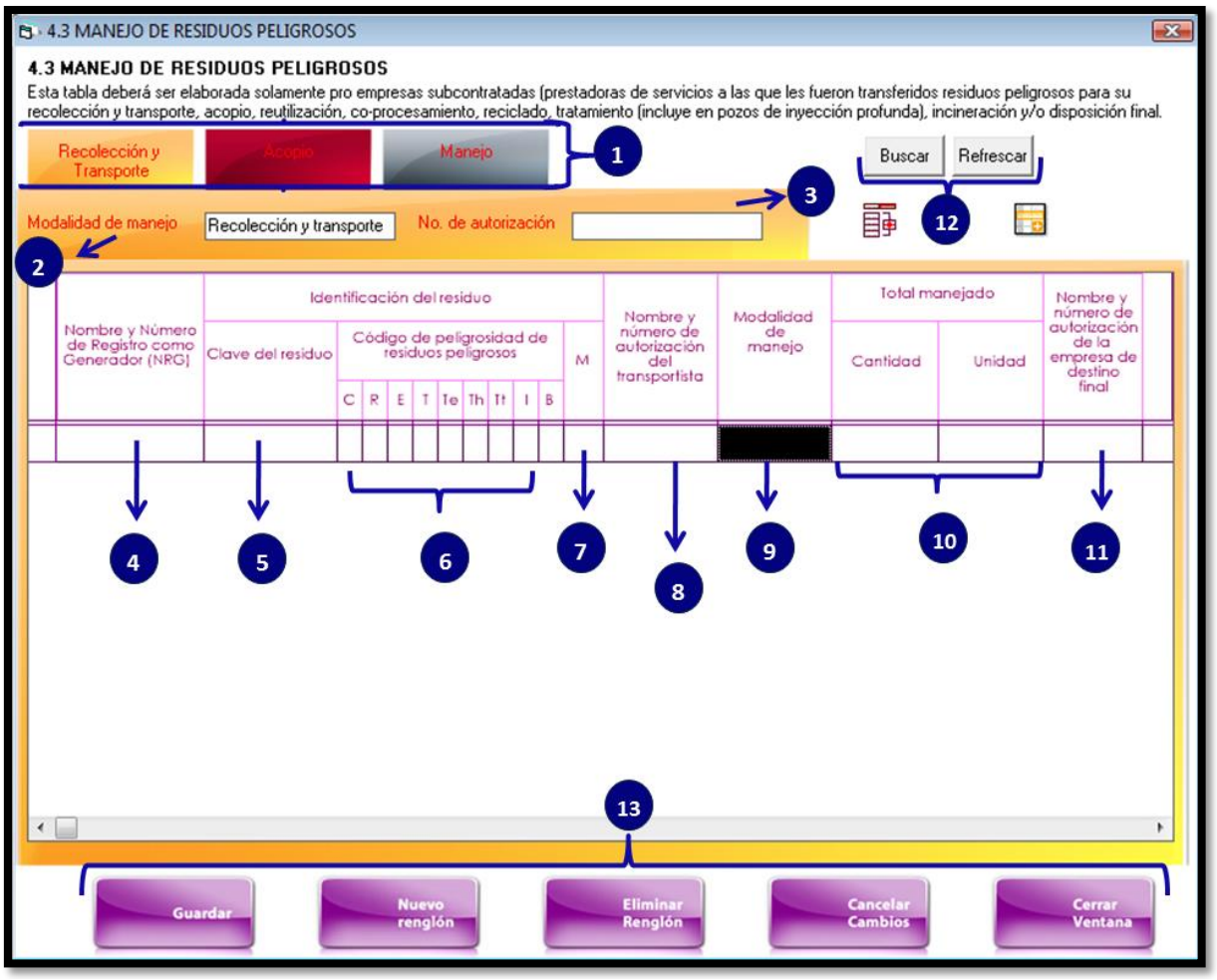


Figura 67. Imagen de la tabla 4.3 de la COA auxiliar en la explicación de la forma correcta de llenarla según el caso de cada empresa (tratadores de RPs de terceros, empresas que tratan sus propios RPs y tratadoras que transfieran RPs a otra)

1. Para el caso de los RPs de terceros que son manejados por la empresa prestadora de estos servicios, el “no de autorización”, campo 3 en la figura, es el único que se debe llenar, no el 11, puesto que se repite la información en uno y otro en este caso, el nombre de la empresa que trata los RPs está incluido en los datos de registro.

2. Para el caso de los RPs tratados por la misma empresa que los genera, se reporta poniendo los datos de la empresa tratadora como generadora también, de igual forma, solo se llena el campo 3 y no el 11 por la misma razón.

3. Para el caso de las empresas tratadoras que por alguna razón transfieran RPs a otra, deben de llenar el campo 4 con los datos del generador original, el campo 8 con la información del transportista que les llevo a ellas los RPs, el campo 3 con su número de autorización y el 11 con el correspondiente a la empresa que recibe los RPs y en “observaciones” anotar la aclaración correspondiente y agregar la información del transportista que llevó los RPs

desde la primera planta tratadora hasta la segunda (que sería el transportista 3 en el ejemplo de bitácora dada previamente).

4. Para las empresas que se dedican únicamente al transporte y recolección de RPs. Solo reportan en esta tabla, la 4.3, ninguna de las demás (a no ser que hagan otras actividades que lo ameriten), no llenan el campo 8, solo el 3.

5. Para las empresas que se dedican exclusivamente al acopio, deben llenar todo menos la modalidad (campo 9) de la presente tabla, la información del transportista que lleva los RPs del centro de acopio al tratador (prestador de servicios) se captura en la COA del tratador.

6. Para los casos de empresas que transporten, acopien y traten se llenan las 3 secciones de la tabla 4.3 con la información correspondiente, puede haber casos en donde una misma empresa haga todo y en éstos, habrá información repetida en las tres secciones, habrá otros en donde la empresa recolecte, acopie y trate RPs diferentes en cuyo caso la información capturada en cada sección será diferente.

   Nota: El campo 4 también puede ser llenado con el NRA de la empresa generadora de residuos.

Para más detalle sobre la captura se puede ver el documento complementario a esta guía que detalla el uso del programa de captura de la COA. También se puede consultar la guía del sector de tratamiento de residuos peligrosos, hecha especialmente para este tipo de empresas.

Tabla 4.4. Informe de atención a recomendaciones realizadas a planes de manejo de residuos peligrosos

Esta tabla requiere de información de las acciones que se han llevado a cabo para dar cumplimiento a las recomendaciones establecidas por la autoridad durante el registro de los planes de manejo de RPs, además se requiere tener a la mano programas de seguimiento o actividades realizadas, que se podrá obtener de los documentos existentes o preguntando al personal competente en esta área, para capturar la información solicitada.

Tabla 4.5. Tratamiento de suelos contaminados

El reporte de esta tabla, es igual que en la tabla 4.3, para este caso específico se captura en el caso de tratar suelos contaminados.

Emisión y transferencia de contaminantes

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se registra la información de emisiones y transferencia de contaminantes (104 sustancias sujetas a reporte al RETC), así como las actividades de prevención y control de las mismas, puras o incluidas en materiales. La información se expresará de manera desagregada por sustancia en caso de encontrarse en los insumos, como componente de una fórmula, en la composición química de los residuos peligrosos, en la descarga en agua residual, o como componente de los gases emitidos a la atmósfera.

Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que existen en el establecimiento como: insumos (directos e indirectos) y/o productos,
- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que se emiten a la atmósfera, se descargan en las aguas residuales o forman parte de los residuos peligrosos de la empresa,
- Medir o estimar la cantidad de sustancias RETC que se consumen o producen (almacenan, emiten o descargan) anualmente,
- Comparar la cantidad anual producida de sustancias RETC contra los umbrales de uso/producción o emisión.

Los documentos que se deben consultar para obtener la información son los mostrados en el siguiente recuadro:

Recuadro G. Información requerida para reportar la Sección V de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 5.1 Producción y/o comercialización de Sustancias RETC en el establecimiento	
Información que se solicita: actividad sustantiva, uso de las sustancias, nombre del material que contiene las sustancias, manejo de las sustancias, sustancias contenidas y su número CAS, porcentaje en peso de la sustancia y cantidad anual (todo de las sustancias RETC)	
Documentos de soporte y referencias: Listado de sustancias sujetas a reporte de competencia federal para el RETC, lista de insumos y productos (reportada previamente en las Tablas 1.2 y 1.3 de la Sección I de la COA), hojas de datos de seguridad de materiales (MSDS por sus siglas en inglés) de insumos directos, indirectos y productos; certificados de calidad; especificaciones del producto	
• Omisión en la tabla 5.1 de sustancias RETC y reportadas en la tabla 1.2 • La cantidad de material reportado como insumo en la tabla 1.2 es la misma que se reporta como uso de Sustancia RETC, siendo que el % de la Sustancia RETC contenida es menor al 100%	**Algoritmo 5.1** Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo **Ejemplo 5.1-1** Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el insumo **Ejemplo 5.1-2** Estimación de la sustancia RETC a

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
• Se reportan los gases de combustión como “sustancias producidas”, los cuales se deben de reportar en la tabla 5.2 • Confusión en los nombres de las Sustancias RETC contenidas en materiales o materias primas (ejemplo: ácido clorhídrico que contiene arsénico) • Confusión en los nombres de Sustancias RETC sujetas a reporte: ejemplo dioxinas por dioxano, ácido sulfúrico por ácido sulfhídrico Las cantidades de uso o producción de las sustancias RETC, son mayores a las cantidad de uso de materias primas y de producción (reportadas previamente en las Tablas 1.2 y 1.3)	partir del porcentaje en peso (%W) en el producto
Tabla 5.2 Emisiones y transferencia de Sustancias RETC	
Información que se solicita: identificación de la sustancias que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, área de generación, emisión o transferencia anual, información sobre la empresa prestadora de servicio, método de estimación, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: documentos con información de características de los equipos, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan sustancias RETC, hojas técnicas o de diseño del equipo de control, estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera como; análisis de aguas residuales y análisis CRIT de residuos peligrosos. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010), factores de emisión del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC) para el Programa de Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), las herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo sobre Gases de Efecto Invernadero (*GHG Protocol*) del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD), (GHGI, 2010), los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF”.	
• Errores en las cantidades de emisión al aire de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 2.3 “emisiones anuales” y las reportadas en emisiones y transferencias al agua de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 3.2.3 • Confusión en el reporte de emisiones al agua (cuerpo de agua nacional) y transferencias (alcantarillado) • Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia • Errores en la conversión de unidades de masa y volumen, aplicación de factores de emisión y conversión de unidades de concentración a emisión • La cantidad total de emisiones y/o	**Metodología general 5.2** para determinar la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Ejemplo 5.2-1** Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Algoritmo 5.2-2** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP **Ejemplo 5.2-2** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
transferencias de una sustancia RETC es mayor que la cantidad reportada como insumo o uso (a menos de que se trate de una emisión que se genera por reacciones químicas durante el proceso productivo) • Error cuando se reportan transferencias de sustancias RETC en productos • Cantidad total de transferencia de un residuo peligroso o de una descarga de agua igual a la cantidad de emisión o transferencia de la sustancia RETC Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia	
Tabla 5.3 Emisiones y transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados	
Información que se solicita: identificación y cantidad de la sustancia que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, método de estimación, número de evento ocurrido en el establecimiento, causa del evento, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: registros de accidentes, contingencias y fugas, bitácoras de operación y mantenimiento de equipos generadores de emisiones a la atmósfera, Información sobre las condiciones de operación, balances de materia y de energía, herramientas de simulación para determinar la cantidad de emisiones y transferencias de contaminantes (USEPA 2010a)	
• Omisión del reporte de las emisiones y transferencias de contaminantes derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados. • Omisión del reporte de las sustancias RETC que son transferidas a través de los residuos peligrosos, generados por fugas o derrames, así como el nombre de las empresas de manejo.	**Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal** (paros, arranques y/o accidentes u otros). Ver metodología 5.2 **Ejemplo 5.3-1** Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros) **Ejemplo 5.3-2** Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión
Tabla 5.4.1 Actividades de prevención de la contaminación en Sustancias RETC	
Información que se solicita: Nombre del insumo, Residuo Peligrosos o material que contiene la sustancia, Sustancias RETC contenidas, Estado físico, Actividades de prevención realizadas en la fuente, Área de aplicación de la actividad de prevención	
Documentos de soporte y referencias: Programa de actividades de prevención y manejo de la contaminación de sustancias químicas, en materiales, residuos peligrosos, descargas de agua residual, corrientes de proceso, que contienen sustancias RETC	
Omisión del reporte de las actividades realizadas	**Ejemplo 5.4.1-1** Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs
Tabla 5.4.2 Reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final	
Información que se solicita: método, nombre del Residuo Peligroso o material, sustancias RETC contenidas, cantidad, clave del método, eficiencia estimada	
Documentos de soporte y referencias: Lista de sustancias RETC que se usan, producen, y/o emiten al aire, agua o suelo y/o que se están presentes en las corrientes de proceso, y/o que se manejan dentro de la empresa para su reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y/o control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final. La plena identificación del tipo de control y/o proceso de manejo de las sustancias RETC con el porcentaje de	

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
eficiencia de los mismos. Hojas técnicas o de diseño del equipo de control, documentos con información de características de los equipos (manuales, etc).	
• Omisión de información • Omisión de los porcentajes de eficiencia de los equipos y procesos de manejo de los materiales, residuos o descargas que contienen sustancias RETC	**Ejemplo 5.4.2-1** Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs
Tabla 5.5 Tratamiento o disposición de Sustancias RETC por prestadores de servicio	
Información que se solicita: sustancias contenidas en los residuos peligrosos y aguas residuales, número de autorización de la empresa prestadora de servicios para manejo de residuos peligrosos, identificación del generador, identificación de sustancias listadas, cantidad anual recibida.	
Documentos de soporte y referencias: registros y bitácoras de recepción de residuos peligrosos para su manejo, manifiestos de residuos peligrosos, autorizaciones vigentes otorgadas por la SEMARNAT, lista de residuos peligrosos e identificación de sustancias RETC de la SEMARNAT, estimación a través de diferentes metodologías de las cantidades de sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos o en las descargas de aguas residuales a manejar	
• Omisión de información requerida • Omisión de la cantidad de sustancia RETC recibida para su manejo • Omisión de información de identificación del generador del residuo peligroso	**Ejemplo 5.5-1** Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)
Tabla 5.6 Razones de los cambios en emisiones y/o transferencias	
Información que se solicita: sustancias o contaminantes, justificación del cambio, programa o manejo de sustancias químicas	
Documentos de soporte y referencias: Cédula de Operación Anual del año inmediato anterior al año que se va a reportar, o de otros años atrás, tabla o análisis comparativo de las cantidades de emisiones y transferencias de contaminantes por tipo de sustancia, Toda la información que justifique las diferencias de las cantidades de emisiones y transferencias cuando éstas sean diferentes al año inmediato anterior al que se va a reportar, programa de anejo de sustancias químicas (cuando sea necesario)	
• Omisión de información • No existe justificación de las diferencias en las cantidades de emisión y transferencia con respecto a la información de la COA del año anterior. • Omisión de sustancias RETC, que se habían venido reportando en años anteriores	



Se reportará como una emisión al suelo, un derrame de una Sustancia RETC. Si el establecimiento extrae el suelo contaminado para enviarlo a una empresa prestadora de servicios; entonces, deja de ser una emisión y se convierte en una transferencia, ya que es la acción última que lleva a cabo el establecimiento.



Todos los cálculos, formatos, bitácoras y demás elementos realizados por el establecimiento para reportar la COA pueden integrarse a la memoria de cálculo, misma que puede ser solicitada por la SEMARNAT para aclaraciones (Con base en el Artículo 21 del Reglamento de la LGEEPA en materia de RETC).

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

Tabla 5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento

En esta tabla se debe de capturar la información concerniente a las sustancias RETC que entran o se producen en el establecimiento, para el caso de los insumos utilizados, se puede estimar a partir de la información del fabricante sobre la composición de su producto. Para el caso de productos generados por el establecimiento, se puede calcular la cantidad de éstas a partir de análisis de laboratorio o por el conocimiento del proceso que las genera entre otros.

Algoritmo 5.1. Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo

1. Partiendo de la información de la tabla 1.2 se identifican cuales insumos son o contienen sustancias RETC.

2. Una vez detectados dichos insumos, se busca la información de cada uno de ellos en documentos adecuados (nombre químico, %W de la sustancia RETC y su #CAS, la modalidad (si es materia prima, materia prima pura, etc.) y en qué actividad sustantiva se usa (proceso, uso directo, indirecto, otros usos etc.).

3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).

4. Se multiplica la masa del insumo por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.

5. Se compara con el umbral de fabricación o proceso o uso y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor entonces se reporta en tabla 5.2.

6. Si la sustancia RETC contenida en un insumo también forma parte de una emisión o transferencia (al aire, agua o en RP) y es igual o rebasa el umbral de emisión (en total o por separado), entonces la sustancia RETC contenida en el insumo se reporta en la tabla 5.1 sin importar si rebasa el umbral o no.

7. Si no se rebasa el umbral de uso y no se rebasa el umbral de emisión (en ningún caso), la empresa tiene la opción de reportar el consumo o producción de una sustancia RETC (contenida en productos y/o insumos) en el apartado de “observaciones”.

Nota: Para el caso de productos que contengan sustancias RETC, se hace básicamente lo mismo pero con las fuentes de información correspondientes, que son el laboratorio o personal de ingeniería entre otros, ya que es la misma empresa la que de alguna tiene el conocimiento del producto o subproducto que elabora o produce.

Ejemplo 5.1-1. Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el insumo

En el sector de metal y metalurgia puede haber varios insumos que contienen sustancias RETC, por ejemplo: se utilizan derivados del petróleo como agentes activos en varios procesos de concentración de minerales, en algunos casos, se utiliza aceite mineral o combustóleo como agente reductor y combustible en altos hornos, en operaciones de tratamiento superficial de metales se utilizan compuestos de metales como el Zn, Cr, Ni, Cd etc. para el desengrasado de piezas metálicas se llegan a utilizar solventes orgánicos como el 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, benceno, fenol entre otros, en arenas químicas (para moldeo) se llega a utilizar HCN, formaldehido, la hidracina se utiliza para acondicionar agua para calderas y generadores de vapor (actualmente muchas empresas la han sustituido), en los acumuladores eléctricos hay plomo, en transformadores eléctricos puede haber bifenilos policlorados y en algunos casos, hexafluoruro de azufre (dieléctrico para equipos de alto voltaje), material aislante (como asbestos en algunos casos) para rodillos entre muchos otros ejemplos.

En la siguiente figura (bitácora), se muestra un fragmento de una hoja de cálculo en donde se registra la información correspondiente a la tabla 5.1 de la COA para una empresa siderúrgica, que en su proceso, utilizó en el año de reporte, keroseno y diesel como agentes reductores/combustibles en la elaboración de arrabio

Nombre comercial del insumo o MP	Nombre Químico	Clave o #CAS	Modalidad de uso	Utilizado en:	Estado Físico	F. Alamcenamiento	Cantidad (insumo)	Unidad	Sustancia RETC	Clave o #CAS	%W S. RETC	Cantidad (S. RETC)	Unidad
Keroseno	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	20.00	ton	Benceno	71-43-2	1.12E-01	0.02	ton
Keroseno	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	20.00	ton	Bifenilo	92-52-4	1.03E+00	0.21	ton
Diesel	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	50.00	ton	As	7440-38-2	7.50E-06	3.75	g
Diesel	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	50.00	ton	Cd	7440-43-9	2.80E-05	0.01	kg
Diesel	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	50.00	ton	Cr	S/C3	7.70E-05	0.04	kg
Diesel	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	50.00	ton	Hg	7439-97-6	3.20E-05	0.02	kg
Diesel	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	50.00	ton	Ni	S/C5	3.88E-04	0.19	kg
Diesel	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	50.00	ton	Fenol	108-95-2	5.80E-02	0.03	ton
Diesel	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	50.00	ton	Benceno	71-43-2	7.23E-04	0.36	kg
Diesel	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	50.00	ton	Bifenilo	92-52-4	9.50E-04	0.48	kg
Diesel	N.A.	N.A.	AR, C	PP	LN	CM	50.00	ton	Estireno	100-42-5	2.77E-02	0.01	ton
Aceite dieléctrico	N.A.	N.A.	Insumo	PP, SAX	LN	CM	300.00	ton	BPC	1336-36-3	1.00E+02	300.00	ton
Gas dieléctico	N.A.	N.A.	Insumo	PP,SAX	GP	CM	12.00	kg	SF6	2551-62-4	1.00E+02	12.00	kg
Cromo para LF	N.A.	N.A.	Trat Sup	PP	S	CM	25.00	ton	Cr2O3	S/C3	5.20E+01	13.00	ton
Aislante térmico	N.A.	N.A.	Prot equip	PP	S	CC	10.00	ton	Abestos	1332-21-4	1.00E+02	10.00	ton

Figura 68. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora de insumos y para el cálculo del contenido de sustancias RETC contenidas en ellos

Puesto que la hoja de cálculo también se utiliza para llenar la tabla 1.2, existen varias

columnas se ocultaron para mejorar la vista de la información, sin embargo algunas permanecen visibles ya que sirven de memoria de cálculo, por ejemplo, los 3.75g de As presentes en el diesel se obtienen al multiplicar la cantidad de éste utilizada en el año de reporte (50ton que van en la tabla 1.2) por la concentración ($7.5X10^{-6}$ %W), la operación completa es:

$$\left(50\frac{\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(\frac{7.5X10^{-6}}{100}\right)\left(\frac{1X10^{6}\text{g}}{\text{ton}}\right)=3.75\frac{\text{g}}{\text{año}}$$

Se hace lo mismo con las otras sustancias RETC en la materia prima y en los insumos.

Nota: Si se diera el caso de que las emisiones de alguna de estas sustancias rebasen el umbral de emisión (y por tanto, estarían reportadas en la tabla 5.2) y no el de uso, se tendrían que reportar, a pesar de no rebasar el de uso en la tabla 5.1.

En el caso de no alcanzar el umbral de uso para sustancias como As, Hg, Ni, etc. (contenidas en el keroseno y diesel) el reporte es opcional para la empresa, en la del presente ejemplo se decidió reportarlos para colaborar con la construcción del inventario nacional de estas sustancias.

Ejemplo 5.1-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el producto

Continuando con el ejemplo anterior, se muestra la continuación de la misma hoja de cálculo pero ahora con la información de algunos de los productos de la misma empresa, para este caso, solo se muestra el benzol como subproducto con sustancias RETC.

EL benzol es una mezcla de hidrocarburos que contiene aromáticos (benceno, tolueno y xilenos) útiles en proporciones variables, la cantidad de benceno en este ejemplo se determinó arbitrariamente solo para fines de este ejemplo, por lo que no necesariamente se tendrá este valor en una planta real. La figura con la imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora se muestra a continuación.

Nombre comercial del insumo o MP	Nombre Químico	Clave o #CAS	Modalidad de uso	Utilizado en:	Estado Físico	F. Alamcenamiento	Cantidad (insumo)	Unidad	Sustancia RETC	Clave o #CAS	%W S. RETC	Cantidad (S. RETC)	Unidad
Benzol	N.A.	N.A.	Venta	SP	LN	CM	52.00	ton	Benceno	71-43-2	1.00E+01	5.20	ton

Figura 69. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para el registro y cálculos de estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el producto

Puesto que la hoja de cálculo también se utiliza para llenar la tabla 1.3, existen varias columnas se ocultaron para mejorar la vista de la información, sin embargo algunas

permanecen visibles ya que sirven de memoria de cálculo, por ejemplo, las 5.2ton presentes en el benzol se obtienen al multiplicar la cantidad producida de éste subproducto en el año de reporte (52ton que van en la tabla 1.3) por la concentración (10 %W), la operación completa es:

$$\left(52\,\frac{\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(\frac{10}{100}\right) = 5.2\,\frac{\text{ton}}{\text{año}}$$

Se hace lo mismo con las otras sustancias RETC en los productos.

Nota: Si se diera el caso de que las emisiones de esta sustancia rebase el umbral de emisión (y por tanto, estarían reportadas en la tabla 5.2) y no el de uso, se tendrían que reportar, en la tabla 5.1 su contenido aunque no se rebasara umbral de uso o producción.

En el caso de no alcanzar el umbral de uso para sustancias como As, Hg, Ni, etc. (contenidas en el diesel) el reporte es opcional para la empresa, en la del presente ejemplo se decidió reportarlos para colaborar con la construcción del inventario nacional de estas sustancias.

Tabla 5.2. Emisiones y transferencias de sustancias RETC

En esta tabla se reporta con la información de emisiones y transferencias de sustancias RETC, para determinar qué se debe de reportar aquí, se deben de tener realizados los cálculos de los apartados 1.2, 2.2, 2.3, 3.2.3 y 4.1 poniendo atención a las sustancias RETC presentes en cada una.

Metodología 5.2. Determinación de la Sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

1. Se identifican qué contaminantes están presentes en emisiones a la atmósfera, emisiones de descargas al agua, transferencias al alcantarillado, transferencias de residuos peligrosos y emisiones al suelo, cuáles se producen en el proceso productivo, incluyendo servicios auxiliares (operación normal), así como de aquellos emitidos y/o transferidos durante la operación anormal (paros, arranques, accidentes etc. tabla 5.3); la información y conocimiento del proceso es útil, como la del diagrama de operación y funcionamiento ingresado a la COA.

2. Para los contaminantes normados (atmosféricos) previamente se reporta la tabla 2.2 ya que la normatividad aplicable pide parámetros determinados que deben estar incluidos en la lista de emisiones del punto 1, posteriormente se estiman las emisiones atmosféricas (generadas en operación normal) correspondientes a la tabla 2.3. Para el caso de los residuos líquidos (transferencias y descargas), es importante se observe el volumen reportado en la tabla 3.2.1 (volumen de tratamiento anual dentro del establecimiento) y

la 3.2.3 (volumen de descarga final), los cuales en la mayoría de los casos suelen ser iguales, a menos que cuente con sistemas de recirculación de agua o reutilice o lleve a cabo el reciclaje de la misma).

3. Se hace la estimación de los contaminantes presentes en las emisiones a la atmósfera, contaminantes presentes en el agua residual que se emiten o se transfieren, suelo (cuando haya emisiones) y residuos peligrosos, así como las correspondientes emisiones y/o transferencias causadas por operación anormal (paros, arranques, accidentes etc.) con la metodología que mejor aplique para cada caso, en general ésta puede ser o incluir:
4.
    - Medición directa para parámetros normados (ajustar unidades),
    - factores de emisión,
    - Datos históricos,
    - Balances de materia,
    - Modelos matemáticos,
    - Cálculos de ingeniería.

    Notas importantes:
    A. Algunos parámetros son en sí, familias de contaminantes que se miden o estiman “juntos”, en la especiación de éstos, puede haber sustancias RETC, (p.e., en los hidrocarburos totales no quemados puede estar presente el metano), para este caso, se hace la especiación necesaria.
    B. Se deben de reportar todas las emisiones, normadas o no.
    C. Para el caso de los contaminantes en el agua, por lo general se hacen las estimaciones usando promedios de medición directos aunque en casos especiales se pueden utilizar las otras metodologías siempre y cuando se justifique adecuadamente.
    D. Para el cálculo de la cantidad de sustancias RETC en residuos peligrosos, por lo general se utilizan % en peso respecto a la masa total del residuo, lo cual facilita la estimación, de ser el caso, también se pueden utilizar las otras metodologías, siempre y cuando se justifique adecuadamente.

4. Se identifican cuales de estos contaminantes o parámetros están en la lista de sustancias RETC.

5. Para los cuales (contaminantes RETC normados y/o no normados), se compara la emisión y/o transferencia en aire, agua, suelo y residuos peligrosos de operación normal y anormal (tabla 5.3) con el umbral de emisión, si alguna de éstas lo iguala o rebasa, entonces este algoritmo continúa en el paso 8, si no en el paso 6.

6. Se hace la suma de todas las emisiones y/o transferencias de cada sustancia RETC (aire, agua, suelo, RPs en operación normal y accidentes), si el resultado es menor al umbral de emisión continua el algoritmo continua en el

punto 7 y si es igual o mayor continua el paso 8.

7. Ya que no se rebasa el umbral de emisión (o transferencia) en ningún caso, las emisiones a la atmósfera se reportan en la tabla 2.3, las emisiones y transferencias y/o emisiones líquidas en la 3.2.3 como “otros”, las de RP de operación en la 4.1 y las emisiones y/o transferencias en la tabla 5.3 (accidentes) pueden o no reportarse a consideración de la empresa (en éstos caos el establecimiento deberá conservar sus memorias de cálculo para cualquier aclaración).

   En el caso de tener la especiación de parámetros que engloban a varios contaminantes (principalmente sustancias RETC) y reportarlos como “otros”, se debe de sustraer la masa de éstos a la del parámetro que los engloba (Fin del algoritmo).

8. Si la cantidad de una sustancia RETC emitida o transferida a la atmosfera, agua, al suelo o en residuos peligrosos en operación normal y/o anormal, por separado o la suma total (explicada en el punto 6), es igual o mayor al umbral de emisión, entonces se debe de reportar la sustancia RETC (generada en operación normal) en la tabla 5.2 y no en la 2.3 ni en 3.2.3. De existir un parámetro que se reporte en la tabla 2.3 o 3.2.3 que englobe a varios contaminantes, la masa de las sustancias RETC se le debe de sustraer.

De no cuidar el no repetir la información capturada en la tabla 5.2 en la 2.3 y 3.2.3 la SEMARNAT sumará ambas.

Si una sustancia RETC dentro del caso de este punto, únicamente está presente en un residuo peligroso de operación normal (no en emisiones o transferencias al aire y/o al agua) o si lo está en un RP y en alguna descarga y/o transferencia, la fracción correspondiente a ésta en el RP se reporta en la tabla 5.2 y NO se sustrae de la masa total de éste, reportada en la 4.1 (ya que en ésta última se reporta la generación total anual de residuo peligroso).

Cuando una sustancia RETC esté en los supuestos de este punto y también sea un insumo, entonces se tendrá que reportar la cantidad de dicha sustancia RETC que se consumió en la tabla 5.1 aunque no se haya alcanzado el umbral de uso. No hay que olvidar que la masa **completa** del insumo se reporta invariablemente en la tabla 1.2.

Para las sustancias RETC que estén en los supuestos de este punto, emitidas o transferidas por accidentes, paros etc., se reporta la tabla 5.3 con la correspondiente información.

Ejemplo 5.2-1. Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

Para ejemplificar de una manera clara en donde se reporta cada contaminante (y porque ahí y no en otro lugar), se parte de la base que los cálculos de emisiones ya

han sido realizados. En la figura siguiente, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con todos los cálculos de emisiones por equipo o punto de generación/emisión para una instalación que trabaja con formaldehido (solvente) que incluye en sus instalaciones calentadores de agua y calderas de generación de vapor (ver nota 2 más adelante).

Parámetro	Incluido en.	Punto de generación	Bloque	Combustible o residuo	Cantidad	Unidad	PCB GJ/unidad	FE	Unidades	Emisión anual (ton/año)
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	2.341E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	9.463E-01
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.400E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.799E+00
NO2	NOx	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
NO2	NOx	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
NO2	NOx	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.323E-02
NO2	NOx	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.569E-02
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.034E+02
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.111E+02
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.169E-01
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.477E-01
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.434E-07
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.614E-07
Ni y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		5.50E-09	ton/m3	4.341E-04
Ni y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		5.50E-06	ton/ton de lodo	5.775E-04
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.434E-06
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.614E-06
Hg y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-08	ton/m3	7.893E-04
Hg y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-05	ton/ton de lodo	1.050E-03
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.434E-08
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.614E-08
As y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-09	ton/m3	7.893E-05
As y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-07	ton/ton de lodo	1.050E-05
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	5.254E+02
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	2.123E+02
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.156E+03
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.611E+03
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	4.682E-02
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	1.893E-02
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.154E-01
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.461E-01
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.661E-02
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.784E-02
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	3.065E-04
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	1.239E-04
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	9.634E-03
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	1.035E-02
formaldehido	COVs	Desde tanques	2.1		105	ton		8.10E-04	ton/ton	8.507E-02

Figura 70. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa. Información por contaminante (parámetro) y por punto de emisión

Nota 1: El bloque indicado a lo largo del ejemplo corresponde al diagrama de operación y funcionamiento que no se muestra aquí por economía de espacio, solo se muestra para resaltar la relación de esta información con la capturada en el

diagrama de operación y funcionamiento de la COA.

Nota 2: Los equipos incluidos, los consumos de combustibles, generación de agua residual y lodos de tratamiento fueron fijados arbitrariamente para este ejemplo para mostrar todas las consideraciones que la SEMARNAT toma en cuenta para el reporte de la COA, NO corresponde a una instalación real ya que es difícil encontrar una con todas las características necesarias para ejemplificar los detalles de la mecánica de llenado de la COA (en donde se reporta cada estimación). Se ha procurado que los datos no sean tan diferentes a los encontrados en la industria en general (al menos para los equipos presentados). Los factores de emisión del Ni, Hg y As fueron fijados arbitrariamente solo para fines de este ejemplo (no son referencia), los factores para las PST fueron determinadas a partir de casos reales de emisión encontrados en la literatura (parámetro de medición directa), el resto provienen del IPCC (IPCC, 2003) y del AP42 capítulo 1 sección 3 y 4.

Nota 3: Frecuentemente para buscar factores de emisión de un contaminante, es útil conocer en qué punto del proceso o equipo se generó éste.

Nota 4: No hubo accidentes en este año (para fines de este ejemplo).

Con la información ya lista, se identifican aquellos que están en la lista de sustancias RETC y el correspondiente umbral de emisión, que para este ejemplo en particular son él Ni, As, Hg (y compuestos de los 3), metano, NO_2, CO_2 y formaldehido.

Ahora se hacen las comparaciones con el umbral, para ello se hacen las sumas correspondientes de cada contaminante emitido o transferido, este cálculo se aprecia en la siguiente figura.

Parámetro	Emisión total anual (kg/año)	Umbral (kg/año)	Tabla de reporte
CO2	13,504,295.57	100,000	5.2
NOx	14,486.23		2.3
NO2	82.07	100,000	2.3
SO2	214,540.00		2.3
PST	864.57		2.3
Ni y sus compuestos	1.01	1	5.2
Hg y sus compuestos	1.84	1	5.2
As y sus compuestos	0.09	1	2.3
COVNM	927.19		2.3
Metano	47.61	100,000	2.3
Formaldehido	105.49	100	5.2

Figura 71. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de

contaminantes de una empresa

Obsérvese que los contaminantes Ni, Hg y As (con sus compuestos) están presentes en emisiones a la atmósfera, al agua y en transferencias de RPs.

Para el caso del níquel (y compuestos de éste), ninguna emisión ni transferencia por sí sola rebasa el umbral (aire, agua y RPs), pero la suma sí.

Para el caso del mercurio (Hg) y sus compuestos, tan solo la transferencia de este contaminante en los lodos es suficiente para pasar el umbral. Obviamente la suma va a rebasar el umbral, por lo que también se puede ver claramente en una hoja de cálculo que las realice como la anterior.

Para el caso del arsénico (As) y sus compuestos, ninguna emisión, ni transferencia ni la suma rebasa el umbral.

Para el caso del formaldehido, se emite como parte de los COVs y como parte de los COVNM y está en el mismo caso que el Ni, la suma de las diferentes contribuciones es la que pasa del umbral.

El NO_2 es una sustancia RETC que está contenida en los NOx, los metales emitidos a la atmósfera se consideran (para fines de este ejemplo al menos) como parte de los PST.

Tomando en consideración las observaciones anteriores, se determina fácilmente que el reporte del níquel (y sus compuestos) debe ir en la tabla 5.2, en ella debe de haber 3 entradas con este contaminante, una para la parte emitida al aire, otra para aquella parte emitida (para este caso) al agua, otra para la transferida en RPs, las secciones 2.3 y 3.2.3 se dejan libres de este contaminante pero la tabla 4.1 debe de contener el reporte de la masa total del residuo que contiene al níquel (no se hace la resta).

Para el caso del mercurio y sus compuestos, se hace exactamente lo mismo que con el níquel (el lodo de tratamiento es el mismo para el Ni, Hg y As, solo se captura una vez).

Para el caso del arsénico se reporta la parte emitida al aire en la tabla 2.3 (en otros), la parte emitida al agua en la 3.2.3 (en otros) y la parte de As presente en el RP (lodo) no se reporta pero se aclara en la parte de observaciones (se aclara que no se reporta por no alcanzar el umbral pero que se cuentan con las memorias de cálculo por si hay algún requerimiento).

El CO_2 se debe reportar en la tabla 5.2, mientras que el NO_2 en la 2.3 (como otros) ya que no rebasa el umbral, puesto que la masa de NOx incluye al NO_2, a la masa de NOx se debe de restar la de NO_2. El metano se reporta en la tabla 2.3 (como otros) por no rebasar el umbral de reporte y los COVNM se deben reportar como hidrocarburos totales sin restar la masa de metano puesto que no lo incluyen (son

Compuestos Orgánicos Volátiles No Metánicos), si este no fuera el caso, se tendría que hacer la resta.

El formaldehido se debe reportar en la tabla 5.2 con dos entradas, una debe de ser en los gases de combustión y la otra dentro de los COVs, si hubiera una emisión de COVs como tal, la masa del formaldehido presente en ellos se le resta y el resultado (la diferencia) debe de ir en la tabla 2.3.

No hay que olvidar que se reportan todos los contaminantes, los RETC y los no RETC también.

Algoritmo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

1. Se identifican cuales RPs son o contienen sustancias RETC.

2. Se busca la información de cada RP en documentos adecuados, por ejemplo en análisis de laboratorio (para conocer su composición).

3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).

4. Se multiplica la masa total del RP por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.

5. Se compara con el umbral de emisión y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor, entonces se reporta en tabla 5.2 (no sustraer la masa de la sustancia RETC de la total del residuo, en la tabla 4.1 se debe reportar el total del residuo peligroso generado), si no se alcanza el umbral de emisión se puede optar por reportar el resultado del cálculo en la 5.2 o no hacerlo.

Ejemplo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Supóngase que una empresa del sector incluye una planta de tratamiento de aguas residuales (para sus propios efluentes). Para calcular la cantidad de níquel y mercurio presentes en los lodos de tratamiento de aguas se utilizó una hoja de cálculo, en la siguiente figura se muestra la información con la estimación correspondiente según el algoritmo antes descrito.

Generación			Sustancia		
Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Cantidad	Unidad	Nombre de la sustancia RETC	Clave o CAS	Area de gen
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Niquel y sus compuestos	S/C5	SAX
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Mercurio y sus compuestos	S/C4	SAX

Sustancia RETC.						Datos de la empresa que maneja el RP		
Area de gen	% en RP	Cantidad	Unidad	Método de estimación	Tipo de transferencia	Nombre y # autorización	Modalidad de manejo	Domicilio Edo y Pais
SAX	1.50E-02	3.51E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala
SAX	2.30E-02	5.38E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala

Figura 72. Imagen de la hoja de cálculo usada para la recopilación y estimación del por ciento en peso de las sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos (la figura se dividió para hacerla más visible)

La información del material proviene del inventario de residuos peligrosos (y debe de ser congruente con la tabla 4.1), el % en peso de níquel y mercurio proviene del laboratorio (medición directa) y se multiplica éste por la masa total del lodo, para el caso de la estimación de níquel (y sus compuestos) el cálculo realizado es $2.34*1.5X10^{-4}/100=3.51X10^{-4}$ ton, ésta la misma operación se hace para el mercurio.

El resto de la información que se muestra, proviene de los documentos adecuados, para este caso, es una transferencia a una compañía que se encarga de recuperar metales de residuos.

Tabla 5.3. Emisiones o transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados

En esta tabla se reportan emisiones y/o transferencias de sustancias RETC derivadas de accidentes, la forma de estimarlas es tan variada como puede ser la situación que las origina, básicamente se pueden utilizar las mismas metodologías que para la operación normal (balance de materiales, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.).

Lo importante a considerar en esta tabla es cuando se debe hacer el reporte en ella y cuando no, lo cual tiene que ver con las secciones 5.2, 2.3, 3.2.3, 4.1.

Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal (paros, arranques y/o accidentes u otros)

Este algoritmo está comprendido en la metodología 5.2 ya que la determinación de cuando se debe reportar emisión y/o transferencia de sustancias RETC en operación anormal, tiene que ver con la emisión y/o transferencia de las sustancias RETC en operación normal. A continuación se plantea un ejemplo simple para mostrar el punto anterior.

Ejemplo 5.3-1. Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros)

Supóngase que en una instalación siderúrgica, se ha estimado que se emiten al aire una cantidad de 10.56kg de benceno (usado como solvente para desengrasar y

presente en suproductos como el benzol), proveniente de emisiones de tanques (operación y almacenamiento), de bridas, válvulas, sellos etc. como suproducto de la combustión, del proceso (desengrase), etc. Esta cantidad no supera el umbral de emisión (1,000kg) y tendría que ser reportada en la tabla 2.3, sin embargo, hubo un derrame y se estimó que se emitieron al suelo y a la atmósfera 3,230kg de este material, siguiendo con el planteamiento del algoritmo anterior, la emisión total (operación normal y anormal) es de 3240.56kg, por lo que los 10.56kg emitidos durante la operación normal se reportan en la tabla 5.2 (no en la 5.3) y los otros 3,230kg en la 5.3.

Nótese que la emisión en operación normal no alcanzó el umbral para estar en la tabla 5.2 pero la emisión del accidente sí, por lo que la emisión de la operación normal se reporta en la tabla 5.2.

Si en el accidente se hubieran liberado solo 990kg, de todas maneras se tendría que reportar los 10.56kg en la tabla 5.2 y los 990kg en la 5.3 ya que la suma rebasa el umbral (1000.56Kg).

Si en el accidente se hubieran liberado solo 988kg, entonces las emisiones en operación normal (10.56kg) se reportan en la tabla 2.3 (como otros, pues no rebasa el umbral de emisión o transferencia) y los 988kg del accidente en la tabla 5.3 si el establecimiento así lo desea, otra alternativa es no reportar los 988kg en la tabla 5.3 y en el apartado de “observaciones” hacer la nota del accidente aclarando que no se puso en la tabla 5.3 por no rebasarse el umbral, (ni con la suma).

Ejemplo 5.3-2. Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión

Supóngase que se tiene un tanque que almacena gas natural y que se quiere determinar con suficiente precisión, la masa y tipo de hidrocarburos presentes en él para así empezar hacer las estimaciones de las consecuencias de una ruptura catastrófica de éste. Para este caso se muestra un cálculo basándose en el trabajo de los señores Redlich y Kuong, que con una ecuación cúbica, y un método numérico (en este caso e Newton Rapson) obtienen el valor de Z (factor de compresibilidad) que es una corrección a la ecuación de gas ideal al tener condiciones alejadas de la idealidad.

En la siguiente figura se muestra la información de partida del problema planteado.

Condiciones de operación	Unidades	Valor	componente
TEMPERATURA (T)	K	298.150	
PRESION (T)	Atm	58.071	
Fraccion mol compuesto (i)	Yi	0.950	metano
Fraccion mol compuesto (j)	Yj	0.050	etano
VOLUMEN DEL CONTENEDOR	m3	1,000,000	

Figura 73. Imagen de la hoja de cálculo en la que se observa la información de

partida para la estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión.

Para este caso se opera a 60kg/cm^2 y a 25ºC, la composición del gas (para este ejemplo) es del 0.95 de fracción mol de metano y el resto de etano (91.02% en masa de metano) y el contenedor es un tanque de un millón de metros cúbicos (como si se tratase de una esfera de 62.035m de diámetro, solo supuesta para este equipo), como siempre, las unidades deben manejarse adecuadamente en todo tipo de cálculo.

A partir de los datos anteriores, es necesario buscar información termodinámica, como el peso molecular, las presiones y temperaturas críticas de cada compuesto y la constante universal de los gases, a partir de los anteriores, se hace una serie de cálculos que se muestran en la siguiente figura, en ella está el resultado y la descripción de la formula correspondiente a cada uno utilizada, éstas son en si la contribución de los investigadores que desarrollaron esta herramienta.

Constantes Termodinámicas	Detalle y detalles de cálculo	Unidades	Valor
R	Constante de gases	(atm)(L)/(gmol.K)	0.08205
PMi	metano	g por gmol	16.043
Temp critica de comp "i"	metano	K	190.600
Presión critica de comp "i"	metano	atm	45.400
ai	0.42748(R^2)(Tci^2.5)/(Pci)		31.792
bi	0.08664(R)(Tci) /(Pci)		0.030
PMj	etano	g por gmol	30.070
Temp critica de comp "j"	etano	K	305.4
Presión critica de comp "j"	etano	atm	48.2
aj	0.42748(R^2)(Tcj^2.5) /(Pcj)		97.319
bj	0.08664(R)(Tcj) /(Pcj)		0.045
PM mezcla	Y1(Pmi)+Y2(PMj)	g por mol	16.744
aij	(ai^0.5).(aj^0.5)		55.624
am	(Yi^2).ai+(Yj^2).aj+2.Yi.Yj.aij		34.220
bm	Yi(bi)+Yj(bj)		0.031
Am	(am).P/(R^2.T^2.5)		0.192
Bm	bm.P/(R.T)		0.073
Cm	Am-Bm-(Bm)^2		0.114
Corrección de gas ideal por Z	PV=ZNRT	ninguna	ver MN
Ecuación cúbica de RK	f(Z)= Z^3-Z^2+Cm.z- Am.Bm = 0		ver MN
Derivada de la ecc de RK	f(Z)=3.Z^2-2.Z+Cm=0		ver MN
Nueva Z	Zn+1=Zn-f(Z)/f'(Z)		ver MN
Z calculada	Newton Rapson	ninguna	0.8890
Volumen molar	V=ZNRT/P (N=1)	L/gmol	0.37
Densidad de la mezcla	D=(PM mezcla)/(Vol molar)	g/L	44.71
Masa contenida	D*(Volumen del contenedor)	g	**44,709,999.01**

Figura 74. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó

Como se puede ver en la figura anterior, es necesario utilizar un método numérico para encontrar el valor de Z y a partir de éste, calcular el volumen molar, la densidad de la mezcla y finalmente la masa contenida en g, por lo que las iteraciones para Z que parten de los cálculos de esta hoja de cálculo, se muestran a continuación.

Metódo número de solución (Newton-Rapson)				
Iteración	Valor de f(Z)	Valor de f'(Z)	Z	Error
			1	
1	0.100410744	1.114381758	0.90989556	-0.09010444
2	0.015506079	0.77832043	0.88997307	-0.02189536
3	0.000678615	0.710591823	0.88901807	-0.00107307
4	1.52214E-06	0.707405015	0.88901592	-2.4203E-06
5	7.7182E-12	0.707397841	0.88901592	-1.2273E-11
6	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
7	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
8	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
9	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
10	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
11	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
12	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
13	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
14	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
15	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
16	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
17	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
18	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
19	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
20	-5.20417E-17	0.707397841	**0.88901592**	1.2488E-16

Figura 75. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó. Se muestra el detalle de la iteración del método numérico usado

La iteración comienza suponiendo una Z de 1, que equivale a decir que la mezcla de gases se comporta como la ecuación de gas ideal propone, con este valor se calcula el valor de f(z) y su derivada, la nueva "Z" se obtiene restándole al valor de la Z el cociente de f(z)/f'(z), mientras que el error se obtiene como $(Z_{n+1}-Z_n)/Z_n$, cuando éste sea menor a la tolerancia, se toma el valor correspondiente de Z. Para fines de cálculo, se hicieron 20 iteraciones y se observa que la última Z tiene un error de $1.2488X10^{-16}$ lo que se considera adecuado.

Haciendo los cálculos según lo antes explicado, la masa contendida de hidrocarburos

es de 44.710ton que en caso de una ruptura catastrófica de la contención del recipiente se emitirían al aire.

Con este dato como base se puede estimar la magnitud de una explosión, la zona afectada, si ésta afectaría a otros equipos y/o pudiera causar otras explosiones etc.

Tabla 5.4.1. Actividades de prevención de la contaminación en sustancias RETC

En esta tabla, se debe capturar la información sobre lo que se hace para evitar la contaminación de sustancias RETC, no se requieren cálculos, solo se debe reportar la información de las actividades de prevención realizadas, a continuación se muestra un ejemplo de una hoja de cálculo para hacerlo.

Ejemplo 5.4.1-1. Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs

Para este caso, supóngase que una instalación que maneja hidrocarburos (como el sistema de manejo de combustible para vehículos de una empresa) está haciendo un esfuerzo por disminuir las emisiones de hidrocarburos proveniente de las fuentes del proceso (válvulas, sellos, bridas etc.) de corrientes y de zonas de almacenamiento, los esfuerzos incluyen la implementación de buenas prácticas de operación (BO), instalación de bombas sin sellos, instalación de sistemas de venteo cerrado (PDF), válvulas de ultra bajas emisiones (PDF) e instalación de tanques de techo flotante para almacenar el producto con sistema de venteo cerrado (PDF). Las zonas en donde se llevan a cabo estas medidas son el proceso productivo (PP) y la granja de almacenamiento de producto (PR). La siguiente figura muestra un fragmento de una hoja de cálculo con la información que se debe de ingresar a la COA en la tabla 5.4.1.

Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS	Edo Fisico	Actividades de prevención	Área de aplicación
Lineas de HC líquido ligero (gasolina)	Fenol	108-95-2	LN	BO, PDF	PP; PR, TP,
Lineas de HC líquido ligero (gasolina)	Benceno	71-43-2	LN	BO, PDF	PP; PR, TP,
Lineas de HC líquido ligero (gasolina)	Bifenilo	92-52-4	LN	BO, PDF	PP; PR, TP,

Figura 76. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para almacenar la información sobre las actividades de prevención de la contaminación

Tabla 5.4.2. Reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final

Continuando con la prevención de la contaminación, esta tabla se captura en caso de que el establecimiento haya realizado el manejo de sustancias RETC (contenidas en

RPs) y/o el control de las emisiones de sustancias RETC; para este caso, se parte de la información de las cantidades de sustancia RETC que se reutilizaron, reciclaron, co-procesaron, trataron, incineraron, que se controlaron dentro del establecimiento y/o confinaron para su disposición final.

El manejo de sustancias RETC (contenidas en los RP), es comúnmente reportada por empresas que presentan servicios de manejo de residuos, y en ocasiones por las generadoras que manejan sus propios residuos.

Es conveniente que las empresas que prestan servicios a terceros, soliciten a éstos la información respecto a la cantidad de sustancias RETC contenida en el residuo peligroso que están recibiendo para el manejo correspondiente (reutilización, reciclaje, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final), si es que no la pueden determinar por ellos mismos.

En caso de que el establecimiento cuente con alguna actividad de prevención (tabla 5.4.1), que al aplicarla disminuya las emisiones y/o transferencias por debajo del umbral de emisión (por ejemplo, una empresa que cambie a insumos que contengan una menor cantidad de sustancias RETC), entonces el contaminante RETC se reporta en la tabla 2.3 y en la tabla 5.6 se debe de hacer la aclaración pertinente.

Ejemplo 5.4.2-1. Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs

Supóngase que se tienen dos residuos de alquitrán derivados de los procesos productivos llevados a cabo, los cuales son considerados, en principio como RPs, por sus características, pero recientemente se ha adecuado el proceso para coprocesarlo e integrar una parte de éste a la producción de arrabio, supóngase también que, por alguna razón, estos alquitranes contienen una pequeñísima cantidad de níquel y compuestos de éste. El hecho se reportaría como se muestra en la siguiente figura.

nombre del RP o material	Cantidad anual	Unidad	Manejo	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o #CAS	%W de la sustancia RETC	Cantidad anual	Unidad	Clave del método	Eficiencia estimada
Alquitrán de proceso 1	100	ton	reutilización	Niquel y sus compuestos	S/C5	4.55E-03	4.55	kg	CP2	70%
Alquitrán de proceso 2	100	ton	reutilización	Niquel y sus compuestos	S/C5	5.35E-03	5.35	kg	CP2	95%

Figura 77. Imagen de la hoja de cálculo con el formato de la tabla 5.4.2 y con información de las actividades de prevención de la contaminación a reportar

El detalle de los cálculos no es el objetivo de este ejemplo, sino mostrar la forma de reportar la COA en este escenario, a continuación se da un panorama completo.

La generación de residuos, en este caso 100ton de cada alquitrán, se reportan en la tabla 4.1 de la COA, las toneladas “manejadas” en el mismo establecimiento, en este

caso “reutilizadas”, correspondientes a 70 y 95 toneladas se reportan en la tabla 4.3, las 30 y 5 toneladas respectivamente que a final del año de reporte continuaron siendo residuos (no se reutilizaron) y que salieron de la instalación, se deben de reportar en la segunda parte de la tabla 4.1, la tabla 4.2 también debe de contener información sobre el almacenamiento de este residuo conforme este ocurrió en el año (muy probablemente no se juntaron las 200 toneladas antes de iniciar la reutilización).

Las sustancias RETC (en este caso el Ni) contenidas en las toneladas de alquitrán que se produjeron (las 200 toneladas) deben de reportarse en la tabla 5.1 ya que pasan del umbral de uso de 5kg entre ambas, (9.9kg).

El metal producido se reporta como producto en la tabla 1.3. El Ni (8.2675kg provenientes de los alquitranes) que se integra a un producto de metal como el acero, no se reporta en la tabla 5.1 ya que forma parte integral del material y no representan riesgo ambiental[3]. En estos casos, una nota en el apartado de “observaciones” es útil para aclarar casos como éste.

Las sustancias RETC que corresponden a la masa de alquitranes que salió del establecimiento se reportan en la tabla 5.2 (35kg con 1.6325kg de Ni y compuestos de éste que pasan el umbral de emisión de un kg) como transferencia, indicando que manejo recibieron.

No olvidar que para el reporte de todas las sustancias RETC, hay que tomar en cuenta las emisiones totales de éstas generadas en el sitio, como se indica en la metodología 5.2.

Nota 1: El reporte de la tabla 4.3 se hace como se indica en punto 2 de las “Consideraciones especiales para el llenado de la tabla 4.3” de este mismo documento ya que para este caso se considera que es una empresa generadora que trata sus propios residuos.

Nota 2: Hay ocasiones en los que un residuo que se considera “peligroso” se desclasifica como tal cuando surge un proceso que lo utiliza como insumo o materia prima, estos casos se tratan directamente con la SEMARNAT.

Nota 3: Este ejemplo es un supuesto que se agrega para hacer notar este detalle, el níquel y sus compuestos representan un impacto ambiental solo si se emiten, al aire, agua, suelo, como RP y si están en cierta forma química (iones, ciertas sales que son tóxicas etc.) cuando se encuentra como metal metálico (valencia “0”) entonces es inerte (como en subproducto recuperado del ejemplo), tal y como es el caso del Ni presente en aleaciones de hierro y acero.

En otros casos en donde la sustancia RETC, “Ni” para este ejemplo, esté en una forma química de riesgo, sea susceptible de transformarse en una y pueda pasar al aire, agua, suelo etc. si se debe considerar como tal. Por ejemplo, si el níquel estuviera presente en el combustible formulado, a la hora de usarlo, el níquel pasaría

(como ion y en partículas) a la atmósfera, al agua si se tuviera un lavador de gases, quedaría parte de éste en las cenizas (residuo) que pudiera lixiviarse etc.

Tabla 5.5. Tratamiento y/o disposición de sustancias RETC por prestadores de servicio

Esta tabla solo debe de ser reportada por empresas prestadoras de servicios de manejo de RP y/o aguas residuales (de terceros), que contengan sustancias RETC, por lo general, las empresas generadoras contratan a estas compañías para hacer lo propio con sus residuos.

El prestador de servicios (empresa tratadora), deberá reportar la cantidad de sustancia RETC recibida a través de los residuos peligrosos o agua residual. Es conveniente que el generador del RP o del agua residual, proporcione información al prestador de servicios respecto a las cantidades de sustancias RETC que le está transfiriendo si es que la empresa tratadora no los puede identificar por sí misma.

Como se puede observar, para reportar esta tabla, sólo se requiere recopilar información para proceder a su captura directa, se llena de manera similar a la 5.1, solo que en ella nada más se piden los contenidos de sustancias RETC, no la masa original del residuo que los contiene (como en la 4.1) ni él % de composición correspondiente a cada sustancia RETC, la información de esta tabla es complementaria a la de la 5.4.2 y deben de ser congruentes.

Dado que la información de las tablas 5.5 y 5.4.2 tienen relación, los cálculos se pueden elaborar juntos en una hoja de cálculo, (de ser necesario) y capturar en cada tabla lo que se pide, a continuación se muestra un ejemplo que aplica para empresas tratadoras de residuos (propias del sector de RPs, no del de metal y metalurgia) para poder reportar ambas tablas.

Ejemplo 5.5-1. Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)

En la siguiente figura, se ve un fragmento de una hoja de Excel utilizada como bitácora para reunir la información solicitada y hacer los cálculos correspondientes, ésta se partió para mejorar la visibilidad, los títulos en azul son los campos solicitados por la tabla 5.5, los que están en verde los pide la 5.4.2, los negros los solicitan ambas y los campos en rojo fueron agregados para fines del ejemplo y representan, de alguna manera aquellos que adiciona, por conveniencia, la persona encargada de hacer el reporte de la COA.

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre del RP o material que contiene la sustancia RETC	Masa total del RP	Unidad	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS de la sustancia RETC
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Dioxinas	S/C10
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Furanos	S/C11
TREPESA de México	QUIMITEC SA de SL	Aguas con residuos crómicos	9.71E+06	L	Cr+6	S/C3
TREPESA de México	Pinturas INT	Mezcla de solventes	2.26E+04	kg	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Ni	S/C5
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Hg	S/C4
TREPESA de México	TREPESA de México	Residuos de solventes no separables	2.00E+04	L	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6

Fracción, conc etc S. RETC en RP	Unidad	Cantidad anual de la S. RETC	unidad	Modalidad de manejo	Cantidad anual eliminada	Unidad	Eficiencia %	RETC que queda	Unidad	Manejo residuo de trat
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
0.0585	mg/L	567,890	mg	Red química	556,532	mg	98.000%	11,358	mg	Emisión H2O
0.12	F. peso	2,708	kg	Recuperación	2,573	kg	95.000%	135	kg	Incineración
0.12	mg/L	5,815	mg	Ad. de metales	5,771	mg	99.250%	44	mg	Emisión H2O
0.238	mg/L	11,533	mg	Ad. de metales	11,261	mg	97.647%	271	mg	Emisión H2O
6.77E-03	F. peso	135	kg	Incineración	135	kg	100.000%	0	kg	Control de EA

Figura 78. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para registrar la información a reportar de las actividades de prevención y manejo de la contaminación y del tratamiento y disposición final de sustancias RETC mediante prestadores de servicio

La empresa tratadora en lugar de poner su número de autorización se identifica con su nombre “TREPESA de México” (mejor inventar un nombre que un número), en las dos primeras filas se observa que esta empresa está tratando sus propios residuos generados, que para este caso son gases de combustión provenientes de su incinerador, la sustancias RETC reportadas en este caso son dioxinas y furanos.

Se decidió usar nanogramos para poder tener la misma en todos los cálculos aunque puede variar según se quiera, el programa de reporte de la COA acepta hasta miligramos en las tablas 5.4.2 y 5.5 (aunque en la tabla 2.2 acepta ng/m^3), la fracción en peso del contenido de dioxinas se obtuvo del laboratorio y la eficiencia de remoción del equipo de control de emisiones de ingeniería (para este ejemplo), que es del 99.99%, haciendo el cálculo se tiene: $6.77X10^{23}$ng de gases de combustión generados durante el año, por $1.53X10^{-17}$ en fracción peso, se obtiene una masa de 10,338,966ng para dioxinas, el mismo procedimiento se utiliza para el cálculo de los furanos, de ambos, el sistema de control elimina el 99.99%, haciendo la correspondiente multiplicación se tiene 1,034ng para las dioxinas y 826 para los furanos, mismos que salen como emisión al aire, contenidos en los gases de combustión, los 1,034ng de dioxinas y los 826ng de furanos se deben de reportar en la sección 5.2 también, no en la 2.3 ya que estos contaminantes se reportan, para efectos del RETC desde cualquier cantidad.

Para los residuos crómicos, tratados por reducción química se hace exactamente el mismo procedimiento, la cantidad de Cr^{+6} se expresa como concentración pero el

cálculo se sigue haciendo de la misma manera, posiblemente el usuario quiera agregar celdas para ver la concentración de la corriente de salida (emisión líquida o descarga de agua) para verificar que se cumple con la norma y reportarla en la tabla 3.2.3, esta emisión, también se tiene que reportar en la tabla 3.2.3.

Para la mezcla de solventes se procede de igual forma, obteniendo un producto que es 99.9% 1-1-1 Tricloroetano y que tiene valor comercial, éste incluye los 2573kg recuperados de esta sustancia, mismos que se deben de reportar en la tabla 1.3 y en la 5.1 se debe de reportar 2570kg (2573 por 99.9/100) pues se rebasó el umbral de uso (2,500kg) y la composición del producto es cercana de 99.9%, el residuo que queda después de la separación de la mezcla de solventes (suponga que para este caso ya no tienen valor) se envía a incineración en la misma instalación.

Para las aguas de lavado de la empresa “Automotriz del valle” se tienen básicamente 2 sustancias RETC a remover, el Ni y el Hg por adsorción de metales, el cálculo se hace con el mismo procedimiento que los otros casos, tal vez, igual que para el caso de los residuos de la empresa “QUIMITEC SA de SL” sea adecuado calcular las concentraciones de las corrientes de salida (emisiones líquidas o descargas de agua) para asegurarse que se cumple con la norma y para reportarlas en la sección 3.2.3 al igual que la emisión final de estos contaminantes que es de 44 y 271mg de Ni y Hg respectivamente.

Finalmente el último residuo a tratar es el generado por el tratamiento de la separación de solventes, solo para fines de este ejemplo se envió a incineración, como todo el residuo será “destruido” la eficiencia es del 100% aunque dentro de la lista tendrá que figurar, además de los gases de combustión, manifestados aquí y en la tabla 5.2, las cenizas que quedan, si no reciben tratamiento o confinamiento final en la instalación, deberá especificarse su transferencia a otra instalación en la sección 4.1.

Ahora, solo para afinar el reporte, las dos primeras filas corresponden a la tabla 5.4.2 porque son acciones de minimización o prevención de la contaminación, las otras corresponden a la tabla 5.5 porque son RPs de 3ros, los campos en negro corresponden a ambas tablas (la 5.4.2 y la 5.5), los que están en azul a la 5.5 y las que están en verde a la 5.4.2.

Si para el caso de las entradas a las tablas 5.5 y 5.4.2 que también correspondan a las tablas 2.3 y 3.2.3 se diera uno de los supuestos de la metodología 5.2 entonces se deberá hacer lo que corresponda, es decir, dejarlos en esas tablas sí no se iguala o rebasa el umbral de transferencia o emisión o moverlos a la 5.2 si es el caso (por cada emisión o transferencia en sí misma o con la suma de éstas a diferentes medios y en RPs, se recomienda ver la metodología antes referida).

Puesto que esta empresa tiene medidas que reducen (o previenen) la contaminación, la información de cómo es que lo hacen se debe de capturar en la tabla 5.4.1 también, especificando el material que contiene la sustancia RETC, el nombre y #Cas o de serie de esta, el estado físico que tiene, las actividades de prevención y

las aéreas en donde han sido aplicadas, así para el caso de la primera fila, se tienen gases de combustión que contienen dioxinas cuya clave es S/S10 en estado gaseoso y con un sistema de poscombustión y enfriado rápido de gases para reducir en un 99.99% la emisión de estos compuestos al aire que se pueden clasificar como “otros: equipo de control de emisiones al aire”.

Tabla 5.6. Razones de los cambios en emisiones y/o transferencia de sustancias

En esta tabla, se reporta el porqué de los cambios en las emisiones o transferencias de sustancias RETC de un año de actividades con respecto a otro. Siempre que las cantidades de emisiones o transferencias tengan una diferencia del 10%, deberá de indicar cuál fue la razón del incremento o disminución de las cantidades manifestadas, lo anterior es un complemento a la información capturada en las otras secciones.

ANEXO I

FACTORES DE EMISIÓN DEL SECTOR

Como ya se ha visto, los factores de emisión constituyen una herramienta muy útil para la estimación de emisiones de contaminantes. Esta información es frecuentemente generada por las empresas productivas en colaboración con alguna autoridad (o solas en algunos casos).

En esta parte del documento se resumen los factores de emisión encontrados y aplicables para este sector.

Minería de metales (en general)

Recuadro 37. Factores de emisión para operaciones de minería de metales en general (todo en lb/ton de mena procesada). Tomado de (USEPA, 1982)

Operación	Contaminante	Sistema de control	FE	Notas	Calidad
Triturado primario: mena de baja humedad	PM, filtrable	S/C	0.50	1	C
Triturado primario: mena de baja humedad	PM10, filtrable	S/C	0.05	1	C
Triturado secundario: mena de baja humedad	PM, filtrable	S/C	1.20	1	D
Triturado terciario: mena de baja humedad	PM, filtrable	S/C	2.70	1	E
Triturado terciario: mena de baja humedad	PM10, filtrable	S/C	0.16	1	E
Manejo de material: mena de baja humedad	PM, filtrable	S/C	1.10	2	C
Manejo de material: mena de baja humedad	PM, filtrable	S/C	0.12	2	C
Manejo de material: mena de baja humedad	PM10, filtrable	S/C	0.06	2	C
Triturado primario: mena de alta humedad	PM, filtrable	S/C	0.02	1	C
Triturado primario: mena de alta humedad	PM10, filtrable	S/C	0.01	1	C
Triturado secundario: mena de alta humedad	PM, filtrable	S/C	0.05	1	D
Triturado secundario: mena de alta humedad	PM10, filtrable	S/C	0.02	1	D
Triturado terciario: mena de alta humedad	PM, filtrable	S/C	0.06	1	E
Triturado terciario: mena de alta humedad	PM10, filtrable	S/C	0.02	1	E
Manejo de material: mena de alta humedad	PM, filtrable	S/C	0.01	2	C
Manejo de material: mena de alta humedad	PM10, filtrable	S/C	0.00	2	C
Molienda seca con transporte neumático	PM, filtrable	S/C	28.80	5	C

Operación	Contaminante	Sistema de control	FE	Notas	Calidad
Molienda seca con transporte neumático	PM10, filtrable	S/C	26.00	5	C
Molienda seca sin transporte neumático	PM, filtrable	S/C	2.40	5	D
Molienda seca sin transporte neumático	PM10, filtrable	S/C	0.31	5	D
Secado de mena	PM, filtrable	S/C	19.70	3	C
Secado de mena	PM, filtrable	Ciclones múltiples	0.50	6	C
Secado de mena	PM10, filtrable	S/C	12.00	4	C

Nota 1: Basado en el material cargado en el primer triturador.

Nota 2: Basado en el peso del material transferido.

Nota 3: Con baja o alta humedad, todos los minerales excepto aquellos de arenas de Ti/Zr. Basado en el peso del material que sale del secador.

Nota 4: Con alta o baja humedad, todos los minerales excepto aquellos de Ti y Zr.

Nota 5: Con baja o alta humedad, basado en el peso del material cargado en el molino.

Nota 6: Con baja o alta humedad para minerales de Ti y Zr. Basado en el peso del material que sale del secador.

Minería de carbón

El AP42 en su sección 11.9 “West surface Coal Mining” (USEPA, 1998c) presenta una serie de ecuaciones y (adecuaciones a éstas) que sirven para estimar la emisión de partículas suspendidas en diferentes operaciones, se sugiere al lector leer dicho documento ya que el uso de este tipo de factores de emisión requiere de entender bien el contexto y detalles de los cálculos para evitar errores. Esta sección del AP42 se hizo para la minería a cielo abierto de carbón (bituminoso, sub bituminoso, lignito) practicada en los yacimientos de los estados del oeste de los Estados Unidos de América, sin incluir los que tienen costa en el pacifico, por lo que se adapta a las características propias de esta zona que no necesariamente van a coincidir con las existentes en otras partes del mundo. Queda en el lector determinar si la herramienta presentada es adecuada para su caso.

Peletizado (para siderúrgica)

Recuadro 38. Intervalos de composición de emisiones de gases de plantas de peletizado (BREF, 2001a)

Salida	Unidad[4]	Valor
Polvos	g/ton de pellets	20 a 130
Cd	mg/ton de pellets	0.02 a 0.4
Cr	mg/ton de pellets	1 a 4.4
Cu	mg/ton de pellets	1.7 a 7.5
Hg	mg/ton de pellets	<0.1 a 0.4
Mn	mg/ton de pellets	8 a 38
Ni	mg/ton de pellets	5 a 25
Pb	mg/ton de pellets	3 a 130
Tl	mg/ton de pellets	n/d
V	mg/ton de pellets	21 a 150
Zn	mg/ton de pellets	2.4 a 110
HF	g/ton de pellets	0.8 a 39
HCl[5]	g/ton de pellets	2 a 48

Salida	Unidad[4]	Valor
NOx[5]	g/ton de pellets	18 a 250
SO_x[6]	g/ton de pellets	120 a 510
CO	g/ton de pellets	<10[4] a 410
CO_2	kg/ton de pellets	15.6 a 31.8
Compuestos orgánicos volátiles[7]	g/ton de pellets	<5[4] a 40[3]
Com. aromáticos poli cíclicos[8]	g/ton de pellets	0.19
Dioxinas y furanos[4]	µg I-TEQ/ton de pellets	0.0057

Nota 5. Valor bajo si se aplican técnicas de remoción de ácidos del gas.
Nota 6. Valor bajo si se aplican técnicas de desulfuración del gas.
Nota 7. No se tienen el detalle de la técnica utilizada para hacer las mediciones.
Nota 8. El detalle si se utilizó/aplicó Borneff 6, EPA 16 o venzo pireno no se conoce.
Nota 9. Suma de EPA 16, calculada por Borneff 6.

Coquizado (para siderúrgica principalmente)

Recuadro 39. Intervalos de composición de emisiones de gases de plantas de coque (BREF, 2001a)

Salida	Unidad[3]	Valor
Polvos	g/ton de acero líquido	17 a 75[1]
SOx	g/ton de acero líquido	27 a 950[5]
NOx	g/ton de acero líquido	230 a 600[1]
NH_3	g/ton de acero líquido	0.8 a 3.4
H_2SO_4	g/ton de acero líquido	0.7[6]
HCN	g/ton de acero líquido	0.02 a 0.4
H_2S	g/ton de acero líquido	4 a 20[1]
CO	g/ton de acero líquido	130 a 1,500[1]
CO_2	kg/ton de acero líquido	175 a 200
CH_4	g/ton de acero líquido	27[7]
Compuestos orgánicos volátiles	g/ton de acero líquido	4 a 8[8]
Benceno	g/ton de acero líquido	0.3 a 15[9]
Compuestos aromáticos poli cíclicos	mg/ton de acero líquido	170 a 500[11 y 12]

Nota 1: En el caso de la producción de pellets para reducción directa.
Nota 3: Los factores de conversión utilizados (promedios ponderados para plantas en toda Europa), 358kg de coque por tonelada de arrabio, 940kg de arrabio por tonelada de acero crudo. (el acero líquido es el acero crudo).
Nota 5: Valor alto en el caso de gas de coque sin desulfurizar, para el gas de coque desulfurizado los valores son 27 a 300g/ton de acero líquido, el valor alto es para desulfuración insuficiente.
Nota 6: En el caso de la absorción de SO_2 generando H2SO4 como subproducto.
Nota 7: Solo se obtuvo información de una sola planta.
Nota 8: No incluyen el metano.
Nota 9: Valor bajo para plantas menores a 5 años.
Nota 10: Según EPA 16.
Nota 11: Solo se obtuvo información de dos plantas.
Nota 12: En el caso de la absorción de SO_2 con licor de amonio.
Nota 13: En el caso de absorción de SO_2 y recuperación de azufre elemental.

Alto horno (siderúrgicas)

Recuadro 40. Intervalos de composición de emisiones de gases de altos hornos, estas no incluyen la combustión del gas de alto horno en otras plantas (BREF, 2001a)

Salida	Unidad[8]	Valor
Polvos	g/ton de acero líquido	10 a 50
Mn	g/ton de acero líquido	<0.01 a 0.13
Ni	g/ton de acero líquido	<0.01 a 0.02
Pb	g/ton de acero líquido	<0.01 a 0.12
SOx	g/ton de acero líquido	20 a 230
NOx	g/ton de acero líquido	30 a 120
H_2S	g/ton de acero líquido	0.2 a 20
CO	g/ton de acero líquido	770 a 1,750
CO_2	g/ton de acero líquido	280 a 500
Dioxinas y furanos	µg I-TEQ/ton de acero líquido	<0.001 a 0.004

Nota 8: El factor de conversión usado (promedio ponderado en todos los altos hornos de la unión europea) es de 940kg de arrabio por tonelada de acero líquido (acero crudo).
Nota 9: Puede ser mayor en el caso de usar materias primas con alto contenido de sal.

Granulación de escoria alto horno (siderúrgica)

Recuadro 41. Valores de emisión del agua de desecho de una planta de granulación de escoria (BREF, 2001a)

Parámetro	Unidad	Valor
Flujo típico	1.96	m^3/ton
Pb	3.92	mg/ton de arrabio
Cr	3.92	mg/ton de arrabio
Cu	8.232	mg/ton de arrabio
Zn	39.2	mg/ton de arrabio
Ni	5.88	mg/ton de arrabio
COT	8.036	g/ton de arrabio
DQO	39.788	g/ton de arrabio

Horno Básico de Oxígeno (siderúrgica)

Recuadro 42. Intervalos de composición de emisiones de gases durante la elaboración de acero, vía BOF, estas no incluyen la combustión del gas de BOF (BREF, 2001a)

Salida	Unidad[3]	Valor
Polvos	g/ton de acero líquido	15 a 80
Cr	g/ton de acero líquido	0.01 a 0.36[6]
Cu	g/ton de acero líquido	0.01 a 0.04[6]
Pb	g/ton de acero líquido	0.13 a 0.9[6]
Mn	g/ton de acero líquido	<0.01 a 1.2[6]
NOx	g/ton de acero líquido	5 a 20
CO	g/ton de acero líquido	1500 a 7960
CO_2	kg/ton de acero líquido	11.2 a 140[7]
Compuestos aromáticos policíclicos	mg/ton de acero líquido	0.08 a 0.16[8]
Dioxinas y furanos	µg I-TEQ/ton de acero líquido	0.001 a 0.06

Nota 3: Este acero líquido es el que forma parte de productos como planchones, tochos, etc.

Recuadro 43. Resumen de residuos sólidos o subproductos generados a partir de la elaboración de acero vía BOF (BREF, 2001a)

Residuo o subproducto sólido	Cantidad producida kg/ton de acero líquido
Escoria de desulfuración	2 a 25
Escoria de BOF	100 a 130
Material perdido en operación (spittings)	4 a 10
Polvos gruesos y lodos del tratamiento del gas de BOF	3 a 12
Polvos finos y lodos del tratamiento del gas de BOF	9 a 15
Polvos capturados	0.2 a 3
Escoria de metalurgia secundaria	2 a 16
Escoria de colada continua	4 a 5
Residuos de colada continua	1.2 a 6
Cascajo	0.8 a 6

Horno de arco eléctrico (siderúrgicas)

Recuadro 44. Intervalos de composición de emisiones de gases durante la elaboración de acero, vía EAF, estas no incluyen la combustión del gas de EAF (BREF, 2001a)

Salida	Unidad	Valor
Polvos	g/ton de acero líquido	1 a 780[4]
Hg	mg/ton de acero líquido	6 a 4,470[5]
Pb	mg/ton de acero líquido	16 a 3,600[6]
Cr	mg/ton de acero líquido	8 a 2,500[6]
Ni	mg/ton de acero líquido	1 a 1,400[6]
Zn	mg/ton de acero líquido	280 a 45,600[6]
Cd	mg/ton de acero líquido	<1 a 72[6]
Cu	mg/ton de acero líquido	<1 a 460[6]
HF	mg/ton de acero líquido	<700 a 4,000[6]
HCl	mg/ton de acero líquido	800 a 9600[6]
SO_2	g/ton de acero líquido	24 a 130[6]
NOx	g/ton de acero líquido	120 a 240[6]
CO	g/ton de acero líquido	740 a 3,900[6]
Compuestos orgánicos totales	gC/ton de acero líquido	16 a 130[6]
Benceno	mg/ton de acero líquido	170 a 4,400[6]
Clorobencenos	mg/ton de acero líquido	3 a 37[6]
Compuestos aromáticos poli cíclicos	mg/ton de acero líquido	3.5 a 71[7]
Bifenilos policlorados	mg/ton de acero líquido	1.5 a 4.5[7]
Dioxinas y furanos	µg I-TEQ/ton de acero líquido	0.07 a 9[6]

Nota 3: El cálculo se hizo tomando como base 8,000Nm3/ton de acero líquido pero en la práctica se pueden tener flujos desde 6,000 a 16,000 Nm3/ton de acero líquido, lo que se tiene que considerar si se quieren usar los datos como referencia o como factor de emisión. (TWG for I&S., 1998).

Nota 4: De acuerdo con el estudio realizado (Roederer, C. Gourtsoyannis, L., 1996), el promedio y la desviación estándar de emisiones de polvos (primarias y secundarias) de 38 plantas es 124 más menos 166g/ton de acero líquido, las plantas con filtros de bolsas bien diseñaos llegan a niveles de emisión de <20g de polvo por tonelada de acero liquido, la emisión de metales pesados esta directamente correlacionada con el contenido de partículas en el gas residual.

Nota 5: Las emisiones de Hg varían mucho de una carga a otra y de una siderúrgica a otra (se tomaron datos de plantas en Alemania, Dinamarca y Suiza).

Nota 6: Los datos provienen de diferentes plantas de países de la unión europea, algunos datos son de estudios diferentes, consultados por el grupo técnico de trabajo que dio apoyo a la elaboración de los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles en la industria siderúrgica.

Nota 7: Suma según EPA 16.

Recuadro 45. Resumen de residuos sólidos o subproductos generados a partir de la elaboración de acero vía EAF (BREF, 2001a)

Residuo o subproducto sólido	Cantidad producida kg/ton de acero líquido (aceros al carbón y de baja aleación)	Cantidad producida kg/ton de acero líquido (aceros de alta aleación)
Escoria del EAF	100 a 150	100 a 135
Escoria de metalurgia secundaria	10 a 30	30 a 40
Escoria de metalurgia secundaria (desgasado con argón y oxígeno)		Hasta 160
Polvos colectados	10 a 20	
Ladrillos refractarios	2 a 8	2 a 8
Ruido (dB)	90 a 125	90 a 125

Reducción del hierro durante la fusión (Smelting reduction)

Recuadro 46. Consumos, emisiones y subproductos del proceso COREX, obtenidas de una planta en Pretoria, África del Sur, (Kreulitsch, 1994) en (BREF, 2001a)

	Unidad	Usando mena en terrones	Usando pellets
Capacidad de fundición	ton AL/h	45	53
Consumo de carbón	kg/ton de AL	1,080	1,000
Consumo de carbón fijo	kg/ton de AL	615	570
Consumo de O_2	Nm^3/ton de AL	540	500
Escoria producida	kg/ton de AL	450	300
Gas de SF	Nm^3/ton de AL	1,750	1,710
Emisión de polvos	g/ton de AL	39 a 139	39 a 139
Emisión de SO_2	g/ton de AL	26 a 333	26 a 333
Emisión de NOx	g/ton de AL	21 a 33	21 a 33
Consumo de energía	GJ/ton de AL	17	17

Siderúrgicas (varias etapas consideradas)

Recuadro 47. Factores de emisión para partículas emitidas en diversas etapas de la producción de hierro y acero (siderúrgicas). Tomado de (USEPA, 1986c)

Etapa	FE	Unidad	Calidad
Sinterizado			
-Generadores de ráfaga (windboxes)			
--Sin control			
---Reja de salida	5.56	kg/Mg de sinterizado	B
---Después de la remoción de partículas gruesas	4.35	kg/Mg de sinterizado	A
--Con precipitador electrostático seco	0.8	kg/Mg de sinterizado	B
--Con precipitador electrostático húmedo	0.085	kg/Mg de sinterizado	B
--Con un lavador venturi	0.235	kg/Mg de sinterizado	B
--Con un ciclón	0.5	kg/Mg de sinterizado	B
-Descarga de sinterizado			
--Sin control	3.4	kg/Mg de sinterizado	B
--Con filtro de casa de bolsas	0.05	kg/Mg de sinterizado	B
--Con lavador venturi	0.295	kg/Mg de sinterizado	A
-Generadores de ráfaga y descarga			
--Con filtro de casa de bolsas	0.15	kg/Mg de sinterizado	A
Alto horno			
-Slip (oleada de presión liberada por colapso de cavidades en la carga del alto horno)	39.5	kg/Mg slip	D
-Zona de vertido sin control			
--Monitor de techo[2]	0.3	kg/Mg de metal caliente líquido	B

Etapa	FE	Unidad	Calidad
-Horno con evacuación local[C]	0.65		B
-Hoyo de evacuación o piquera (no “runners”)	0.15	kg/Mg de metal caliente líquido	B
Desulfuración del metal caliente			
-Sin control	0.55	kg/Mg de metal caliente líquido	D
-Con filtro de casa de bolsas	0.0045	kg/Mg de metal caliente líquido	D
Horno básico de oxígeno (BOF, inyección superior)			
-Sin control[4]	14.25	kg/Mg de metal caliente líquido	B
-Con control de cubierta abierta venteada a			
--Precipitador electrostático	0.065	kg/Mg de metal caliente líquido	A
--Lavador	0.045	kg/Mg de metal caliente líquido	B
-Con control de cubierta cerrada venteada a			
--lavador	0.0034	kg/Mg de metal caliente líquido	A
-Carga del BOF			
--En la fuente	0.3	kg/Mg de metal caliente líquido	D
--En el monitor del edificio (con filtro de casa de bosas)	0.071	kg/Mg de metal caliente líquido	B
--Con filtro de casa de bolsas	0.0003	kg/Mg de metal caliente líquido	B
-Vaciado en cuchara			
--En la fuente	0.46	kg/Mg de acero	D
--En el monitor del edificio (con filtro de casa de bosas)	0.145	kg/Mg de acero	B
--Con filtro de casa de bolsas	0.0013	kg/Mg de acero	B
-Transferencia		kg/Mg de metal caliente líquido	
--En la fuente	0.095	kg/Mg de metal caliente líquido	A
-En el monitor del edificio (todas las fuentes)	0.028	kg/Mg de metal caliente líquido	B
BOF (inyección superior) todas las fuentes, en monitor	0.25	kg/Mg de acero	B
Horno básico de oxígeno (inyección por la parte inferior)			
-Con lavador	0.028	kg/Mg de acero	B
Horno de arco eléctrico (EAF)			
-Fundición y refinado de acero al carbón	19.0	kg/Mg de acero	C
-Carga, vaciado, des escoriado sin control (monitor)	0.7	kg/Mg de acero	C
-Fundición, refinado, carga, vaciado, des escoriado			
--Sin control			
---Aleación de acero	5.65	kg/Mg de acero	A
---Acero al carbón	25	kg/Mg de acero	C
--controlado por[5]			
---Evacuación vía edificio hacia casa de filtros de bolsas (aleación)	0.15	kg/Mg de acero	A
---Evacuación directa de la coraza, venteada a una casa de filtros de bolsas común (para acero al carbón)	0.0215	kg/Mg de acero	E

Etapa	FE	Unidad	Calidad
Horno de corazón abierto			
-Fundido y refinado			
--Sin control	10.55	kg/Mg de acero	D
--con precipitador electrostático	0.14		D
-Monitor de techo	0.084	kg/Mg de acero	C
Vaciado (en moldes), colada (teeming)			
-Acero con plomo			
--Sin control	0.405	kg/Mg de acero	A
--Con cubierta con salida lateral venteada a una casa de filtros de bolsa	0.0019	kg/Mg de acero	A
-Acero sin plomo			
--Sin control (medido en la fuente)	0.035	kg/Mg de acero	A
--Con cubierta con salida lateral venteada a una casa de filtros de bolsa	0.0008	kg/Mg de acero	A
Limpieza de superficie			
-Sin control	0.05	kg/Mg de acero	B
-Con precipitador electrostático	0.0115	kg/Mg de acero	A
Otras fuentes[6]			
-Calentadores, pozo de inundación, recalentado de planchones			
--Gas de alto horno[7]	0.015	Kg/J	D
--Gas de horno de coque[7]	0.0052	Kg/J	D

Nota 2: Típico para hornos viejos sin sistemas de control, o para campanas con dorsal para la evacuación total de la zona de vertido.
Nota 3: Típico de hornos nuevos y grandes con campanas y corredores cubiertos, las emisiones son mas concentradas que sin sistemas de captura porque no se diluyen con el aire ambiental.
Nota 4: El factor de emisión de 0.55kg/Mg es representativo de un carro torpedo, 1.26kg/Mg para dos carros torpedo y 1.37kg/Mg para 3 carros torpedo.
Nota 5: La evacuación del edificio recolecta todas las emisiones de proceso y la evacuación directa de coraza recolecta solo las correspondientes a la fundición y refinado.
Nota 6: Para varios combustibles, si se utiliza el AP42 sección 1, el factor de emisión para calentadores, es A, y para pozos de inundación es D.
Nota 7: Basado en el contenido de metano y carga libre de partículas.

Recuadro 48. Emisión de CO sin control para la producción de hierro y acero (siderúrgicas). Tomado de (USEPA, 1986c)

Fuente	
Generadores de ráfaga (sinterizado)	22 kg de CO por Mg de sinterizado
BOF	69 kg de CO por Mg de acero (producto)
EAF	9 kg de CO por Mg de acero (producto)

Recuadro 49. Factores de emisión para partículas emitidas en operaciones abiertas llevadas a cabo en instalaciones de producción de hierro y acero (siderúrgicas). Tomado de (USEPA, 1986c)

Operación	Emisiones según el diámetro aerodinámico de la partícula					Unidades	Calidad
	<=30µm	<=30µm	<=30µm	<=30µm	<=30µm		
Caída continua del transporte							
-En estación de sinterizado	13	9.0	6.5	4.2	2.3	g/Mg	D
Formación de la pila							
-Apilador de	1.2	0.75	0.55	0.32	0.17	g/Mg	B

Operación	Emisiones según el diámetro aerodinámico de la partícula					Unidades	Calidad
	<=30µm	<=30µm	<=30µm	<=30µm	<=30µm		
pellet de mena							
-Mineral en trozos	0.15	0.095	0.75	0.040	0.022	g/Mg	C
-Carbón	0.055	0.034	0.026	0.014	0.0075	g/Mg	E
Descarga frontal por lotes (cargador o camión)							
-Escoria alta en sedimentos	13	8.5	6.5	4.0	2.3	g/Mg	C
-Escoria baja en sedimentos	4.4	2.9	2.2	1.4	0.8	g/Mg	C
Circulación de vehículos en caminos sin pavimentar							
-De servicio ligero	0.51	0.37	0.28	0.18	0.10	kg/km recorrido	C
-De servicio medio	2.1	1.5	1.2	0.70	0.42	kg/km recorrido	C
-De servicio pesado	3.9	2.7	2.1	1.4	0.76	kg/km recorrido	C
Circulación de vehículos en caminos pavimentados							
-Todos los servicios	0.22	0.16	0.12	0.079	0.042	kg/km recorrido	C

Nota 1: Se prefiere el uso de ecuaciones predictivas de emisiones sobre los valores anteriormente dados, los cuales se pueden consultar en el AP42 sección 13.2 “Fugitive dust sources”. Se recomienda consultar la fuente (el AP42 sección 12.5 “Iron and Steel production”) para mayores aclaraciones y para información adicional sobre el tema.
Nota 2: Las unidades son en peso de material emitido respecto al material transportado o material emitido respecto a la distancia recorrida.

Fundiciones de hierro gris

Recuadro 50. Factores de emisión para CO, Pb, partículas, SO_2 en fundiciones de hierro gris. Tomado de (USEPA, 2003)

Etapa	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Horno de cubilote	CO	S/C	145.00	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	CO	Lavador de alta presión	145.00	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	Pb	S/C	0.1 a 1	lb/ton AGP		B
Horno de cubilote	PM, primario	S/C	13.80	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	PM, primario	Lavador venturi	3.00	lb/ton AGP		C
Horno de cubilote	PM, primario	Lavador de choque o húmedo	5.00	lb/ton AGP	1	E

Etapa	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Horno de cubilote	PM, primario	Filtro de casa de bolsas	0.70	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	PM, primario	Lavador de alta presión	0.80	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	PM, primario	Precipitador electrostático	1.40	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	PM, primario	Lavador	3.10	lb/ton AGP	4	C
Horno de cubilote	PM, primario	Lavador de capa húmeda simple	8.00	lb/ton AGP		E
Horno de cubilote	PM10, filtrable	S/C	12.40	lb/ton metal		C
Horno de cubilote	PM10, filtrable	S/C	2.34	lb/ton metal	6	C
Horno de cubilote	PM10, filtrable	S/C	0.76	lb/ton metal		E
Horno de cubilote	PM2.5, filtrable	S/C	11.60	lb/ton metal		C
Horno de cubilote	PM2.5, filtrable	S/C	2.34	lb/ton metal	6	C
Horno de cubilote	PM2.5, filtrable	S/C	0.76	lb/ton metal		E
Horno de cubilote	SO2	S/C	1.20	lb/ton AGP	5	E
Horno de cubilote	SO2	S/C	0.60	lb/ton AGP	2	E
Horno de reverbero	Pb	S/C	0.012 a 0.14	lb/ton AGP		B
Horno de reverbero	PM, primario	S/C	2.10	lb/ton AGP		E
Horno de reverbero	PM, primario	S/C	0.20	lb/ton AGP		E
Horno de inducción eléctrico	Pb	S/C	0.009 a 0.1	lb/ton AGP		B
Horno de inducción eléctrico	PM, primario	S/C	0.90	lb/ton AGP	3	E
Horno de inducción eléctrico	PM, primario	S/C	0.20	lb/ton AGP		E
Horno de arco eléctrico	CO	S/C	1 a 37	lb/ton AGP		E
Horno de arco eléctrico	NOx	S/C	0.04-0.60	lb/ton AGP		E
Horno de arco eléctrico	PM, primario	S/C	12.70	lb/ton AGP		C
Horno de arco eléctrico	PM, primario	S/C	0.40	lb/ton AGP		C
Horno de arco eléctrico	PM10, filtrable	S/C	11.60	lb/ton metal		E
Horno de arco eléctrico	COVs	S/C	0.06 a 0.3	lb/ton AGP		E

Etapa	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Carga y manejo	PM, primario	S/C	0.60	lb/ton AGP		E
Vaciado y enfriado	PM, primario	S/C	4.20	lb/ton AGP		E
Vaciado y enfriado	PM10, filtrable	S/C	2.06	lb/ton AGP		D
Vaciado y enfriado	PM2.5, filtrable	S/C	1.00	lb/ton metal		D
Formación de corazones y cocido	PM, primario	S/C	1.10	lb/ton AGP		E
Tratamiento con Mg	PM, primario	S/C	1.80	lb/ton AGP		E
Refinado	PM, primario	S/C	3 a 5	lb/ton AGP		E
Sacudido de piezas	PM, primario	S/C	3.20	lb/ton AGP		E
Sacudido de piezas	PM10, filtrable	S/C	2.24	lb/ton metal		E
Sacudido de piezas	PM2.5, filtrable	S/C	1.34	lb/ton metal		E
Molienda y limpieza	PM, primario	S/C	17.00	lb/ton AGP		E
Molienda de arena y manejo	PM, primario	S/C	3.60	lb/ton AM		E
Molienda de arena y manejo	PM, primario	Filtro de casa de bolsas	0.20	lb/ton AM		E
Molienda de arena y manejo	PM, primario	Lavador	0.05	lb/ton AM		D

Nota 1: No se sabe si se usó un lavador de choque o húmedo.

Nota 2: Se asume que el 30% del azufre se convirtió en SO2.

Nota 3: Solo para la fundición del metal.

Nota 4: Incluye promedios de lavadores de capa húmeda y otros tipos de lavadores no listados.

Nota 5: Se asume que el porcentaje del azufre en el coque es 30% aproximadamente.

Nota 6: La caída de presión a lo largo del venturi es de aproximadamente 102 pulgadas de agua.

AGP: Acero gris producido, AM: Arena manejada.

Fundiciones de acero

Recuadro 51. Factores de emisión para operaciones en fundición de hierro. Tomado de (USEPA, 1995c)

Etapa de proceso	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Horno de arco eléctrico	NOx	Varios	0.20	lb/ton de metal procesado	1	E
Horno de arco eléctrico	PM, filtrable	Varios	13.00	lb/ton de metal procesado	1	E
Horno de hogar abierto	NOx	Varios	0.01	lb/ton de metal procesado	2	E
Horno de hogar abierto	PM, filtrable	Varios	11.00	lb/ton de metal procesado	2	E
Horno de hogar abierto con lanza de O_2	PM, filtrable	Varios	10.00	lb/ton de metal procesado	3	E
Horno de arco eléctrico	PM, filtrable	S/C	0.01	lb/ton de metal procesado		E

Etapa de proceso	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Horno de arco eléctrico	PM10, filtrable	S/C	0.09	lb/ton de metal procesado		E
Molienda y manejo de arena	PM10, filtrable	S/C	0.54	lb/ton de arena procesado		E
Hornos de centros (corazones)	PM10, filtrable	S/C	2.22	lb/ton de arena procesado		E
Vaciado y colada	PM10, filtrable	S/C	2.80	lb/ton de metal procesado		E
Limpieza	PM10, filtrable	S/C	1.70	lb/ton de metal procesado		E
Manejo de carga	PM10, filtrable	S/C	0.36	lb/ton de metal procesado		E
Enfriamiento de piezas	PM10, filtrable	S/C	1.40	lb/ton de metal procesado		E

Nota 1: Los sistemas de control incluyen un PEE (92 a 98% de eficiencia), filtro de casa de bolsas (98-99%), lavador venturi (94 a 98%).
Nota 2: Los sistemas de control incluyen un PEE (95 a 98% de eficiencia), filtro de casa de bolsas (99.9%), lavador venturi (96 a 99%).
Nota 3: Los sistemas de control incluyen un PEE (95 a 98% de eficiencia), filtro de casa de bolsas (99%), lavador venturi (95 a 98%).

Ferroaleaciones

Recuadro 52. Factores de emisión para la producción de ferroaleaciones diferentes en varios tipos de hornos. Tomado de (USEPA, 1986d)

Tipo de horno	Aleación	Contaminante	Sistema de control	FE	Notas	Calidad
Horno abierto	80% FeCr	PM10, filtrable	S/C	143.00	Incluye emisiones de vertido (tapping)	C
Horno abierto	80% FeCr	PM10, filtrable	Precipitador electrostático	2.30		C
Horno abierto	80% FeCr	PM2.5, filtrable	S/C	99.00	Incluye humos capturados por campanas	C
Horno abierto	80% FeCr	PM2.5, filtrable	Precipitador electrostático	1.84		C
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM, filtrable	S/C	206.00	No incluye emisiones de vertido (tapping) o fugas de sellos	E
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM, filtrable	S/C	316.00		E
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM, filtrable	Lavador de baja presión	8.00	No incluye emisiones de vertido (tapping) o fugas de sellos	E
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM, filtrable	S/C	564.00		E
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM, filtrable	S/C	70.00	Incluye humos capturados por campanas de vertido (100% eficiencia)	B
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM, filtrable	S/C	92.00		E
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM, filtrable	Filtro de casa de bolsas	1.80	Incluye humos capturados por campanas de vertido (100% eficiencia)	B

Tipo de horno	Aleación	Contaminante	Sistema de control	FE	Notas	Calidad
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM, filtrable	Lavador de alta presión	0.48	No incluye emisiones de vertido (tapping) o fugas de sellos	E
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM, filtrable	Lavador de baja presión	9.00	No incluye emisiones de vertido (tapping) o fugas de sellos	E
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM10, filtrable	S/C	44.00	Incluye emisiones de vertido (tapping)	B
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM10, filtrable	Filtro de casa de bolsas	1.30		B
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM2.5, filtrable	S/C	40.00	Incluye emisiones capturadas por campanas de vertido	B
Horno abierto de fusión eléctrico	75% FeSi	PM2.5, filtrable	Filtro de casa de bolsas	1.00		B
Horno abierto de fusión eléctrico	Metal de Si	PM, filtrable	S/C	872.00	60% de las emisiones capturadas (el material que escapo no se incluye en el FE).	B
Horno abierto de fusión eléctrico	Metal de Si	PM, filtrable	Filtro de casa de bolsas	32.00	60% de las emisiones capturadas (el material que escapo no se incluye en el FE).	B
Horno abierto de fusión eléctrico	Metal de Si	PM10, filtrable	S/C	750.00	Incluye humos de vertido (eficiencia de captura de 60%).	B
Horno abierto de fusión eléctrico	Metal de Si	PM10, filtrable	Filtro de casa de bolsas	28.00		B
Horno abierto de fusión eléctrico	Metal de Si	PM2.5, filtrable	S/C	654.00	Incluye humos de vertido capturados por campanas (eficiencia de captura de 60%).	B
Horno abierto de fusión eléctrico	Metal de Si	PM2.5, filtrable	Filtro de casa de bolsas	20.50		B
Horno abierto de fusión eléctrico	SiMn	PM, filtrable	S/C	192.00		C
Horno abierto de fusión eléctrico	SiMn	PM, filtrable	Lavador de alta presión	0.30	No incluye emisiones del vertido o fugitivas	C
Horno abierto de fusión eléctrico	SiMn	PM, filtrable	Lavador	4.20		C
Horno abierto de fusión eléctrico	SiMn	PM10, filtrable	S/C	177.00	Incluye emisiones de vertido. Extrapolación	C
Horno abierto de fusión eléctrico	SiMn	PM10, filtrable	Lavador	4.30	Sistema primario de control solamente, sin emisiones de vertido	C
Horno abierto de fusión eléctrico	SiMn	PM2.5, filtrable	S/C	125.00	Incluye humos capturados por campana en el vertido	C
Horno abierto de fusión eléctrico	SiMn	PM2.5, filtrable	Lavador	4.16	Sistema primario de control solamente, sin emisiones de vertido	C
Horno abierto	80% FeMn	PM, filtrable	S/C	28.00	Captura estimada de 50% de emisiones del	B

Tipo de horno	Aleación	Contaminante	Sistema de control	FE	Notas	Calidad
					vertido (el material que escapó no se incluye en el FE)	
Horno abierto	80% FeMn	PM, filtrable	Filtro de casa de bolsas	0.48	Captura estimada de 50% de emisiones del vertido (el material que escapó no se incluye en el FE)	B
Horno abierto	80% FeMn	PM, filtrable	Lavador de alta presión	1.60	Incluye humos del sistema primario de control	E
Horno abierto	80% FeMn	PM10, filtrable	S/C	24.00	Incluye humos de vertido (eficiencia de captura estimada del 50%)	B
Horno abierto	80% FeMn	PM10, filtrable	Filtro de casa de bolsas	0.40	Incluye humos de vertido (eficiencia de captura estimada del 50%)	B
Horno abierto	80% FeMn	PM2.5, filtrable	S/C	17.00	Incluye emisiones capturadas por campanas de vertido	B
Horno abierto	80% FeMn	PM2.5, filtrable	Filtro de casa de bolsas	0.24	Incluye emisiones capturadas por campanas de vertido	B
Horno abierto	80% FeCr	PM, filtrable	S/C	157.00	Incluidas emisiones de vertido	C
Horno abierto	80% FeCr	PM, filtrable	Precipitador electrostático	2.30	Incluidas emisiones de vertido	C
Horno abierto de fusión eléctrico	FeMn	PM, filtrable	S/C	12.00	Incluye humos de vertido y EF y fugas de sellos. EF medidas al 33% del total de emisiones incontrolables	E
Horno abierto de fusión eléctrico	FeMn	PM, filtrable	S/C	74.00	Se sume que el vertido no se incluye en el factor	E
Horno abierto de fusión eléctrico	FeMn	PM, filtrable	Lavador de alta presión	0.50	Incluye humos del sistema primario de control. No del vertido ni fugitivas	C

Nota: El “tapping” en inglés se refiere a la operación de inclinar el horno para verter el metal fundido en una cuchara o algún otro receptor, según el caso.
“EF” significa “emisiones fugitivas”.

Soldadura eléctrica

Recuadro 53. Factores de emisión para la soldadura FCAW (Flux Cored Arc Welding), sin control de emisiones y todo en lb de contaminante emitidos por cada 1000lb de electrodo consumido. Tomado de (USEPA, 1995d)

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
FCAW	E110 T5-K3	Cr	0.00	incluye E110TS-K3.	D
FCAW	E110 T5-K3	Cr	2.02	incluye E110TS-K3.	D
FCAW	E110 T5-K3	Cr	0.11	incluye E110TS-K3.	D
FCAW	E110 T5-K3	Cr	20.80	450 a 550 A; 31 a 32 V. incluye E110TS-K3. (1)	D
FCAW	E11018	Cr	0.97	incluye E11018-M.	C
FCAW	E11018	Cr	0.70	incluye E11018-M.	C
FCAW	E11018	Cr	0.10	incluye E11018-M.	C
FCAW	E11018	Cr	57.00	450 a 550 A; 31 a 32 V. (1)	D
FCAW	E308LT	Cr	9.10	450 a 550 A; 31 a 32 V. incluye E308LT-3. (1)	C
FCAW	E316LT	Cr	0.97	incluye E316LT-3.	B
FCAW	E316LT	Cr	0.14	incluye E316LT-3.	B
FCAW	E316LT	Cr	0.59	incluye E316LT-3.	B
FCAW	E316LT	Cr	0.09	incluye E316LT-3.	B
FCAW	E316LT	Cr	8.50	450 a 550 A; 31 a 32 V. incluye E316LT-3. (1)	B
FCAW	E70T	Cr	0.00	incluye E70T-1, E70T-2, E70T-4, E70T-5, E70T-7, y E70T-G.	B
FCAW	E70T	Cr	0.89	incluye E70T-1, E70T-2, E70T-4, E70T-5, E70T-7, y E70T-G.	B
FCAW	E70T	Cr	0.01	incluye E70T-1, E70T-2, E70T-4, E70T-5, E70T-7, y E70T-G.	B
FCAW	E70T	Cr	15.10	450 a 550 A; 31 a 32 V. incluye E70T-1, E70T-2, E70T-4, E70T-5, E70T-7, y E70T-G. (1)	B
FCAW	E71T	Cr	0.00	incluye E71T-1 y E71T-11.	B
FCAW	E71T	Co	<0.001	incluye E71T-1 y E71T-11.	B
FCAW	E71T	Mn	0.66	incluye E71T-1 y E71T-11.	B
FCAW	E71T	Ni	0.00	incluye E71T-1 y E71T-11.	B
FCAW	E71T	PM10, Filtrable	12.20	450 a 550 A; 31 a 32 V. incluye E71T-1 y E71T-11. (1)	B

Nota 1: El tipo de gas protector usado puede influir en la emisión del contaminante.

Recuadro 54. Factores de emisión para la soldadura GMAW (Gas metal Arc Welding), sin control de emisiones y todo en lb de contaminante emitidos por cada 1000lb de electrodo consumido. Tomado de (USEPA, 1995d)

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
GMAW	ER1260	Cr	0.00	275 a 460 A; 19 a 32 V. (1)	D
GMAW	ER1260	Cr	20.50		D
GMAW	E308l	Cr	0.52	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E308LSi. (1)	C
GMAW	E308l	Cr	<0.001	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E308LSi. (1)	C
GMAW	E308l	Cr	0.35	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E308LSi. (1)	C
GMAW	E308l	Cr	0.18	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E308LSi. (1)	C
GMAW	E308l	Cr	5.40	incluye E308LSi.	C
GMAW	ER316	Cr	0.53	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ER316I-Si. (1)	D
GMAW	ER316	Cr	0.01	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ER316I-Si. (1)	D
GMAW	ER316	Cr	0.25	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ER316I-Si. (1)	D
GMAW	ER316	Cr	0.23	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ER316I-Si. (1)	D
GMAW	ER316	Cr	3.20	incluye ER316I-Si y ER316L-Si.	C
GMAW	ER5154	Cr	0.01	275 a 460 A; 19 a 32 V. (1)	D
GMAW	ER5154	Cr	0.03	275 a 460 A; 19 a 32 V. (1)	D
GMAW	ER5154	Cr	24.10		D
GMAW	E70S	Cr	0.00	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E70S-3, E70S-5, y E70S-6. (1)	A
GMAW	E70S	Cr	<0.001	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E70S-3, E70S-5, y E70S-6. (1)	A
GMAW	E70S	Cr	0.32	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E70S-3, E70S-5, y E70S-6. (1)	A
GMAW	E70S	Cr	0.00	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye E70S-3, E70S-5, y E70S-6. (1)	A
GMAW	E70S	Cr	5.20	incluye E70S-3, E70S-5, y E70S-6.	A
GMAW	ERNiCrMo	Cr	0.35	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCrMo-3 y ERNiCrMo-4. (1)	B
GMAW	ERNiCrMo	Cr	0.07	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCrMo-3 y ERNiCrMo-4. (1)	B
GMAW	ERNiCrMo	Cr	1.25	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCrMo-3 y ERNiCrMo-4. (1)	B
GMAW	ERNiCrMo	Cr	3.90	incluye ENiCrMo-3 y ENiCrMo-4.	C

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
GMAW	ERNiCu	Cr	<0.001	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCu-7. (1)	C
GMAW	ERNiCu	Cr	0.02	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCu-7. (1)	C
GMAW	ERNiCu	Cr	0.45	275 a 460 A; 19 a 32 V. incluye ERNiCu-7. (1)	C
GMAW	ERNiCu	Cr	2.00	incluye ERNiCu-7.	C

Nota 1: El tipo de gas protector usado puede influir en la emisión del contaminante.

Recuadro 55. Factores de emisión para la soldadura SMAW (Shielded Metal Arc Welding), sin control de emisiones y todo en lb de contaminante emitidos por cada 1000lb de electrodo consumido. Tomado de (USEPA, 1995d)

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
SMAW	14Mn-4Cr	Cr	1.39	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	14Mn-4Cr	Mn	23.20	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	14Mn-4Cr	Ni	1.71	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	14Mn-4Cr	PM10, Filtrable	81.60	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E11018	Mn	1.38	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E11018-M.	C
SMAW	E11018	PM10, Filtrable	16.40	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E11018-M.	C
SMAW	E308	Cr	0.39	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	D
SMAW	E308	Cr VI	0.36	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	D
SMAW	E308	Co	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	D
SMAW	E308	Mn	0.25	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	D
SMAW	E308	Ni	0.04	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	D
SMAW	E308	PM10, Filtrable	10.80	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E308-16 y E308L-15.	C
SMAW	E310	Cr	2.53	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E310-15.	C
SMAW	E310	Cr VI	1.88	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E310-15.	C
SMAW	E310	Pb	0.02	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E310-15.	C
SMAW	E310	Mn	2.20	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E310-15.	C
SMAW	E310	Ni	0.20	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E310-15.	C

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
SMAW	E310	PM10, Filtrable	15.10	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E310-16.	C
SMAW	E316	Cr	0.52	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E316-15, E316-16, y E316L-16.	D
SMAW	E316	Cr VI	0.33	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E316-15, E316-16, y E316L-16.	D
SMAW	E316	Mn	0.54	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E316-15, E316-16, y E316L-16.	D
SMAW	E316	Ni	0.06	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E316-15, E316-16, y E316L-16.	D
SMAW	E316	PM10, Filtrable	10.00	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E316-15, E316-16, y E316L-16.	C
SMAW	E410	Mn	0.69	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E410-16.	C
SMAW	E410	Ni	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye E410-16.	C
SMAW	E410	PM10, Filtrable	13.20	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E410-16.	D
SMAW	E6010	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6010	Cr VI	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6010	Mn	0.99	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6010	Ni	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6010	PM10, Filtrable	25.60	102 a 229 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6011	Cr	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E6011	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E6011	Cr	1.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E6011	Cr	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E6011	Cr	38.40	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E6012	Cr	8.00	102 a 229 A; 21 a 34 V.	D
SMAW	E6013	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6013	Cr	<0.001	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6013	Cr	0.95	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6013	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E6013	Cr	19.70	102 a 229 A; 21 a 34 V.	B
SMAW	E7018	Cr	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7018	Cr	<0.001	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7018	Cr	1.03	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7018	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7018	Cr	18.40	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7024	Cr	0.00	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7024	Cr	0.63	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
SMAW	E7024	Cr	9.20	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7028	Cr	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7028	Cr	0.16	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7028	Cr	0.85	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E7028	Cr	18.00	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	E8018	Cr	0.02	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 8018C3.	C
SMAW	E8018	Cr	0.03	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 8018C3.	C
SMAW	E8018	Cr	0.05	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 8018C3.	C
SMAW	E8018	Cr	17.10	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E8018C3.	C
SMAW	E9015	Cr	17.00	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E9015B3.	D
SMAW	E9018	Cr	0.21	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 9018B3.	C
SMAW	E9018	Cr	0.78	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 9018B3.	C
SMAW	E9018	Cr	0.01	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye 9018B3.	C
SMAW	E9018	Cr	16.90	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye E9018B3 y E9018G.	C
SMAW	ECoCr-A	Cr	27.90	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye ECoCr-A.	C
SMAW	ENi-Cl	Cr	0.04	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	ENi-Cl	Cr	0.89	102 a 225 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	ENi-Cl	Cr	18.20	102 a 229 A; 21 a 34 V.	C
SMAW	ENiCrMo	Cr	0.42	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye ENiCrMo-3 y ENiCrMo-4.	C
SMAW	ENiCrMo	Cr	0.04	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye ENiCrMo-3 y ENiCrMo-4.	C
SMAW	ENiCrMo	Cr	0.25	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye ENiCrMo-3 y ENiCrMo-4.	C
SMAW	ENiCrMo	Cr	11.70	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye ENiCrMo-4.	C
SMAW	ENi-Cu	Cr	0.21	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye ENi-Cu-2.	C
SMAW	ENi-Cu	Cr	0.42	102 a 225 A; 21 a 34 V. incluye ENi-Cu-2.	C
SMAW	ENi-Cu	Cr	10.10	102 a 229 A; 21 a 34 V. incluye ENi-Cu-2.	C

Recuadro 56. Factores de emisión para la soldadura SAW (Sumerged Arc Welding), sin control de emisiones y todo en lb de contaminante emitidos por cada 1000lb de electrodo consumido. Tomado de (USEPA, 1995d)

Tipo de soldadura	Electrodo	Contaminante	FE	Notas	Calidad
SAW	EM12K	PM10, Filtrable	0.05	incluye EM12K1 y F72-EM12K2. (1)	C

Nota 1: El tipo de gas protector usado puede influir en la emisión del contaminante.

Aluminio primario

Recuadro 57. Factores de emisión para la estimación de emisiones de partículas en diversas etapas de la producción de aluminio primario, tomado de (USEPA, 1998a)

Etapa de proceso	Detalle	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Mena de Al (Bauxita)	Mo/Ma	Partículas	S/C	6.00	Lb	2, 3	A
Mena de Al (Bauxita)	Mo/Ma	Partículas	Torre de rociado	1.80	Lb	2, 3	A
Mena de Al (Bauxita)	Mo/Ma	Partículas	Lavador de lecho flotante	1.70	Lb	2, 3	A
Mena de Al (Bauxita)	Mo/Ma	Partículas	Torre de apagado	1.00	Lb	2, 3	A
Mena de Al (Bauxita)	Mo/Ma	Partículas	Barrera de rociado	1.00	Lb	2, 3	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	S/C	89.00	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	S/C	94.00	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Torre de rociado	112.80	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Lecho empacado de flujo cruzado	26.30	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Lavador seco	1.80	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Lavador seco	1.80	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Filtro de tela	1.80	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Lavador seco	0.70	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Lavador	0.70	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Lavador de lecho flotante	112.80	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Ciclones múltiples	19.60	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Torre de rociado	4.50	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Partículas	Precipitador electrostático	4.50	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Partículas	S/C	88.00	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Partículas	S/C	98.00	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Partículas	Torre de rociado	22.00	Lb	2, 4	A

Etapa de proceso	Detalle	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Partículas	Lavador seco	1.80	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Partículas	Lavador de lecho flotante	19.40	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Partículas	Lavador	1.80	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Partículas	Precipitador electrostático húmedo	1.80	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Partículas	Precipitador electrostático húmedo	1.80	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	PM10, filtrable	S/C	56.80	Lb	4	D
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	PM2.5, filtrable	S/C	39.20	Lb	4	D
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Partículas	S/C	66.00	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Partículas	S/C	78.00	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Partículas	Torre de rociado	16.50	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Partículas	Lavador venturi	2.60	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Partículas	Lavador	7.70	Lb	1	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Partículas	Lavador seco	1.30	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Partículas	Ciclones múltiples	33.00	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Partículas	S/C	3.00	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Partículas	Torre de rociado	0.75	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Partículas	Lavador seco	0.06	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Partículas	Precipitador electrostático	0.75	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	PC: EF	Partículas	S/C	5.00	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	PC: EF	PM10, filtrable	S/C	2.90	Lb	4	C
Mena de Al (Electro reducción)	PC: EF	PM2.5, Filtrable	S/C	1.40	Lb	4	C
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS: EF	Partículas	S/C	10.00	Lb	2, 4	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS: EF	PM10, filtrable	S/C	3.10	Lb	4	D
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS: EF	PM2.5, filtrable	S/C	1.70	Lb	4	D
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS: EF	Partículas	S/C	12.00	Lb	2, 4	A

Etapa de proceso	Detalle	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Calcinado de Al(OH)3	PG	Partículas	S/C	200.00	Lb	2, 4	A
Calcinado de Al(OH)3	PG	Partículas	Torre de rociado	60.00	Lb	2, 4	A
Calcinado de Al(OH)3	PG	Partículas	Misceláneos	56.00	Lb	2, 4	A
Calcinado de Al(OH)3	PG	Partículas	Torre de apagado	34.00	Lb	2, 4	A
Calcinado de Al(OH)3	PG	Partículas	Precipitador electrostático	4.00	Lb	2, 4	A

Recuadro 58. Factores de emisión para la estimación de emisiones de otros contaminantes en diversas etapas de la producción de aluminio primario, tomado de (USEPA, 1998a)

Etapa de proceso	Detalle	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Torre de rociado	0.30	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador venturi	0.30	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador venturi	0.40	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Miseláneo	1.30	Lb	4, 7	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Miseláneo	1.50	Lb	4, 7	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador seco	0.20	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador seco	0.30	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador seco	28.10	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador seco	4.70	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Hexafluoroetano	Lavador seco	0.12	Lb	4, 9	E
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	CO2	Lavador seco	3,080.00	Lb	4, 6	C
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	19.00	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	20.00	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	22.80	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	24.00	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	1.40	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	3.80	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	5.60	Lb	4, 8	A

Etapa de proceso	Detalle	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	6.70	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	0.20	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	0.40	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	3.40	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	3.40	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	0.40	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	0.40	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	0.30	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	0.30	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	0.40	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	0.40	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	3.80	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	0.50	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	22.80	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	4.20	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	1.40	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	1.40	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	3.40	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Fluoruros	Lavador seco	3.40	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Hexafluoroetano	Lavador seco	0.12	Lb	4, 9	E
Mena de Al (Electro reducción)	CRPC	Tetrafluorometano	Lavador seco	1.20	Lb	4, 9	E
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	CO2	Lavador seco	3,670.00	Lb	4, 6	C
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	10.80	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	12.00	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	19.80	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	22.00	Lb	4, 5	A

Etapa de proceso	Detalle	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	2.70	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	7.50	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	0.20	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	0.40	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	2.40	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	0.40	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	0.20	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	0.20	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	0.20	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	0.20	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	1.00	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Fluoruros	Lavador seco	0.20	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Hexafluoroetano	Lavador seco	0.12	Lb	4, 9	E
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS	Tetrafluorometano	Lavador seco	1.20	Lb	4, 9	E
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	CO2	Lavador seco	3,670.00	Lb	4, 6	C
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador seco	11.00	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador seco	28.10	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador seco	33.00	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador seco	9.30	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Fluoruros	Lavador seco	2.30	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS	Tetrafluorometano	Lavador seco	1.20	Lb	4, 9	E
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Fluoruros	Lavador seco	0.10	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Fluoruros	Lavador seco	0.90	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Fluoruros	Lavador seco	0.03	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Fluoruros	Lavador seco	0.04	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Fluoruros	Lavador seco	0.00	Lb	4, 8	A

Etapa de proceso	Detalle	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Notas	Calidad
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Fluoruros	Lavador seco	0.01	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Fluoruros	Precipitador electrostático	0.03	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	HCA	Fluoruros	Precipitador electrostático	0.04	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	PC: EF	Fluoruros	S/C	1.00	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	PC: EF	Fluoruros	S/C	1.20	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS: EF	Fluoruros	S/C	1.20	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CHSS: EF	Fluoruros	S/C	2.20	Lb	4, 5	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS: EF	Fluoruros	S/C	1.70	Lb	4, 8	A
Mena de Al (Electro reducción)	CVSS: EF	Fluoruros	S/C	4.90	Lb	4, 5	A

Nota 1: Los sistemas de control incluyen un lavador, precipitador electrostático, barrera de rociado y lavador, pero no partículas condensables orgánicas.

Nota 2: Las partículas incluyen fluoruros, pero no partículas condensables orgánicas.

Nota 3: lb/ton de mena procesada.

Nota 4: lb/ton de Al fundido producido.

Nota 5: Los fluoruros están en estado gaseoso.

Nota 6: Se asume que se consumen 0.5lb de carbón/lb de Al producido.

Nota 7: Los fluoruros están en forma de partículas. Control de emisiones con lavadores, precipitadores electrostáticos. rociado de barrera y lavado.r

Nota 8: Los fluoruros están en forma de partículas.

Nota 9: Promedio de la industria, varia con la duración del efecto del ánodo, frecuencia y eficiencia eléctrica.

Abreviaciones usadas.

CRPC: Celda de reducción pre cocida.

CHSS: Celda Horizontal Stud Soderberg.

CVSS: Celda vertical Stud Soderberg.

HCA: Horno de cocido de ánodos.

PC: Pre cocido.

EF: Emisiones fugitivas.

PG: Proceso general.

Mo: Molienda.

Ma: Manejo.

Para estimar la emisión de SOx del horno de cocido de ánodos (previo al sistema de control y sin considerar los provenientes del combustible usado) se aplica la siguiente ecuación(USEPA, 1998a):

$$E_{SOX} = 40(C)(K)(1 - 0.01K)$$

Para la celda de reducción precocida, la ecuación es la siguiente:

$$\mathrm{E_{SOX}} = 40(\mathrm{C})(\mathrm{S})(\mathrm{K})$$

Donde E_{sox} son las emisiones de SO_X en lb/ton, C es el consumo del ánodo (o pasta de la que está hecha) durante la electrolisis en lb de ánodo consumido por tonelada de Al producido, S es el % de azufre en el ánodo antes del cocido, K es el % total de SO_2 emitido en la celda (de reducción) de pre cocido. La USEPA considera estos cálculos como factores de emisión clase "C"(USEPA, 1998a).

Aluminio secundario

Recuadro 59. Factores de emisión para en diversas etapas de la producción de aluminio secundario o de reciclo, tomado de (USEPA, 1986b)

Etapa	Contaminante	Sistema de control	FE	Unidad	Calidad
Horno de exudado	PM, filtrables	S/C	14.50	Lb/ton Al procesado	E
Horno de exudado	PM, filtrables	Casa de filtros de bolsas	3.30	Lb/ton Al procesado	E
Horno de fundición de crisol	PM, filtrables	S/C	1.90	Lb/ton Al procesado	E
Horno de fundición de reverbero	PM, filtrables	S/C	4.30	Lb/ton Al procesado	E
Horno de fundición de reverbero	PM, filtrables	Casa de filtros de bolsas*	1.30	Lb/ton Al procesado	E
Horno de fundición de reverbero	PM, filtrables	Precipitador electrostático	1.30	Lb/ton Al procesado	E

*Este factor puede ser menor si se usan casas de filtros de bolsas cubiertas.

Recuadro 60. Resumen de emisiones a la atmósfera generadas al procesar aluminio secundario, armado con varias tablas de información de (BREF, 2005)

Emisión	Unidad	Secado de virutas	Fusión en horno de inducción[1]	Fusión en horno rotatorio[1]	Fusión en horno de reverbero con pozo lateral[1]	Fusión en horno con solera en pendiente[1]
Partículas	mg/Nm^3	<5 a 50	<1 a 35	1 a 30	<0.1 a 35	<5 a 50
HF	mg/Nm^3	<5	0.1 a 5	0.1 a 5	0.1 a 5	<5
Cloruros	mg/Nm^3	<5	1 a 5	<1 a 5	<1 a 5	1 a 5
HCl	mg/Nm^3	3 a 40	0.1 a 40	0.1 a 40	0.5 a 40	30 a 40
SO_2	mg/Nm^3	15 a 530		5 a 520	0.5 a 515	10 a 530
NO_2	mg/Nm^3	40 a 420		50 a 450	15 a 450	20 a 420
Dioxinas	ng/Nm^3	<0.1 a 1	<0.1 a 1	<0.1 a 1	<0.1 a 1	<0.1 a 1
COVs	mg/Nm^3	10 a 57		5 a 90	2 a 55	5 a 57
Energía[2]	GJ/ton	3.5 a 5.2	2 a 8	4 a 12	3.3 a 8.0	2.3 a 3.8

1 Después de la alimentación
2 Las unidades son en GJ por tonelada de viruta para la primera columna, después es por tonelada de Al fundido

Desengrasado con solventes (limpieza de superficies)

Recuadro 61. Factores de emisión de COVs no metánicos para operaciones de desengrasado con solventes. Tomado de (USEPA, 1981)

Periodo de operación	Pérdida per cápita
Anual	1.8kg
Diario	5.8g

Recuadro 62. Factores de emisión de COVs no metánicos para operaciones de desengrasado con solventes en frio en pequeña escala. Tomado de (USEPA, 1981)

Tipo de desengrasado	Actividad medida	Factor de emisión sin control
Todos (general)	Solvente consumido	1000kg/Mg
Limpieza en frio		
-Toda la unidad	Unidades en operación	0.30Mg/año/unidad
--Pérdida de solvente en residuos		0.165Mg/año/unidad
--Ejecución		0.075Mg/año/unidad
--Evaporación del baño y el rociado		0.06Mg/año/unidad
-Toda la unidad	Superficie y ciclo de servicio	0.4kg/h/m2
Con vapor (abierto)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	9.5Mg/año/unidad
-Toda la unidad	Superficie y ciclo de servicio	0.7kg/h/m2
Vapor (en transporte)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	24Mg/año/unidad
Sin bullir (en transporte)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	47Mg/año/unidad

Recuperación de solventes

En el recuadro siguiente se da información sobre las emisiones a la atmósfera de sistemas de recuperación de solventes.

Recuadro 63. Emisión de COVs y partículas sólidas totales de la unidad de recuperación de solventes. Tomado de (USEPA, 1980)

Fuente de emisión	Contaminante	Factor de emisión[1] promedio (kg/ton)
Tiro del tanque de almacenamiento	COVs	0.01 (0.002 - 0.04)
Tiro del condensador	COVs	1.65 (0.26 - 4.17)
Chimenea del incinerador[3]	COVs	0.01
Chimenea del incinerador	PST	0.72 (0.55 - 1.0)
Emisiones fugitivas		
Derrame[3]	COVs	0.10
Carga	COVs	0.36 (0.00012 - 0.71)
Fugas	COVs	ND
Fuentes abiertas	COVs	ND

ND = No hay valores.
Nota 1: Todos los factores de emisión son para equipos de proceso sin control, excepto para las chimeneas del incinerador. Los promedios se obtienen del intervalo de valores disponibles. Los factores para estas fuentes están dados en término de kg/ton de solvente recuperado. Los intervalos están en paréntesis.
Nota 2: El tanque de almacenamiento es de techo fijo.
Nota 3: Solamente hay un valor disponible.

Vehículos automotores

Para estimar las emisiones de vehículos industriales (montacargas, grúas con motores de combustión interna, etc.) mediante factores de emisión, se requiere la siguiente información:

- potencia del motor o combustible utilizado,
- factor de carga,
- horas de uso durante el año de reporte (si se utiliza la potencia de motor).

La emisión para vehículos industriales se estima con base en la potencia del motor:

$$E_x = P * Top * FC * FE_x$$

donde:
E_x = emisión de x para un motor específico (kg/año),
P = potencia promedio del motor (kW),
Top = tiempo de operación del vehículo (horas/año),
FC = factor de carga según el tipo de equipo (adimensional),
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/kWh).

Los factores de emisión se pueden obtener del Apéndice B del *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008). Los factores de carga obtenidos de ese manual se muestran en la siguiente tabla:

Recuadro 64. Factores de carga para la estimación de emisiones de contaminantes provenientes de vehículos automotores (NPI, 2008).

Tipo de vehículo industrial	Factor de carga
Carro[1]	0.25
Autobús[1]	0.25
Camiones (vehículos pesados)	0.25
Montacargas	0.20
Tractor de cadenas	0.55
Tractor de ruedas	0.55
Tractor de ruedas equipado (Dozer)	0.55
Transportador de rasquetas	0.50
Niveladora	0.50
Cargadora de ruedas	0.50
Cargadora de cadenas	0.50
Camiones fuera de carreteras	0.50
Aplanadora	0.50

1 Usados en terreno escabroso o caminos poco marcados.

Otro método de estimación es por medio de factores de emisión basados en el consumo de combustible:

$$E_x = FE_x * Q * FC$$

donde:
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/L o kg/kg),
Q = consumo anual de combustible (kg/año o L/año).

Estos factores también están disponibles en el *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008).

Los factores de emisión presentados aquí y muchos otros de la USEPA se pueden consultar en la compilación de factores de emisión del WebFIRE, perteneciente a la USEPA (USEPA, 2012).

El usuario puede consultar además, los textos del AP42. La sección 12 para mayor información sobre factores de emisión, documentos de soporte y respaldo, referencias y otros detalles sobre operaciones metalúrgicas. La sección 1 para operaciones de combustión, la 3 para fuentes estacionarias de combustión como turbinas y motores, la 4 para fuentes de evaporación, la sección 7 para instalaciones de almacenamiento o alguna otra parte del AP42 según se requiera

Se recomienda ampliamente que el usuario consulte directamente las referencias de donde se obtuvo esta información, tanto para obtener los factores de emisión a usar como para una mejor comprensión de lo que los autores ofrecen para así, aprovechar mejor esta herramienta.

Es posible que existan otras fuentes de factores de emisión, además de las mostradas y referidas en esta guía dada la gran diversidad de procesos, mejoras, modificaciones, investigación y desarrollo constante al respecto que podrían ser útiles para algún usuario en un momento dado.

ANEXO II

FACTORES DE EMISIÓN DE COMBUSTIÓN

Los siguientes factores de emisión son aplicables a todos los sectores industriales.

Equipos de combustión (factores del IPCC)

Los siguientes recuadros contienen información a manera de factores de emisión para estimar las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO_2, CH_4 y N_2O a partir de combustibles fósiles utilizados en equipos de generación de energía eléctrica y de calentamiento. La SEMARNAT utiliza estos factores para el cálculo de emisiones de gases de efecto invernadero. (Para otros contaminantes, se pueden usar otras fuentes, como el AP-42, secciones I y III).

Recuadro 65. Poder calorífico de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

Tipo de combustible	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)		
	Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]	Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	21-34	29	varía	9-15	12	
Carbón bituminoso	9-36	30	varía	4-15	13	
Carbón sub-bituminoso	11-29	21	varía	5-12	9	
Carbón de lignito	6-23	16	varía	3-10	7	
Carbón de coque	21-36	29		9-15	12	
Combustible patentado	14-33	30	varía	6-14	13	
BKB	8-23	21	varía	3-10	9	
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	38-55	51		16-24	22	
Gas natural seco	39-55	52		17-24	22	
Metano	-	55.6			23.9	
Etano	-	51.9			22.3	
Propano	-	50.4			21.7	
Butano	-	49.5			21.3	
Isobutano	-	49.5			21.3	
n-Butano	-	49.4			21.3	
Líquidos del gas natural	46-55	52	varía	20-24	22	
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	37-48	46	varía	16-21	20	
Gasolina de motor/petrol	46-48	47	47.2	20-21	20	20.3
Gasolina de aviación	47-50	48		20-22	21	
Destilado	43-49	46	45.6	19-21	20	19.6
Combustóleo No.1	43-46	46		19-20	20	

Tipo de combustible	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)		
	Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]	Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]
Combustóleo No.2	44-49	46		19-21	20	
Combustóleo No.4	45-47	46		19-20	20	
Destilado residual	39-48	43	42.3	17-21	19	18.2
Combustóleo No.5	39-47	43		17-20	19	
Combustóleo No.6	39-48	43		17-21	19	
Keroseno para jet	46-47	46.9	46.9	19.8-20.2	20.2	20.2
Keroseno (otro)	46-48	47	47.1	19.8-20.7	20	20.3
Coque de petróleo	29-42	33	32.6	12-18	14	14.0
Gas Licuado de Petróleo	45-53	50	49.8	19-23	22	21.4
Nafta	33-49	47	47.4	14-21	20	20.4
Asfalto/bitumen	41-43	42	42.3	18-19	18	18.2
Pitch	37-41	40		16-18	17	
Lubricantes	40-46	43	42.3	17-20	19	18.2
Ceras	44-47	46		19-20	20	
Aceite de pizarra bituminosa (“Shale oil”)	36-42	38	37.9	15-18	16	16.3
Pizarra bituminosa (“oil shale” o esquisto o lutita bituminosa)	5-12	10	9.9	2-5	4	4.3
Otros combustibles						
Peat[b]	13-21	16		5-9	7	
Plásticos de desperdicio	17-43	30		7-19	13	
Alquitrán	22-36	30	29.5	9-15	13	12.7
Combustible derivado de llantas	27-38	36		12-16	15	
Biomasa						
Madera (seca)	14-22	20	varía[f]	6-9	9	
Madera (húmeda)	6-14	11	varía[f]	3-6	5	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	14-19	16	varía[f]	6-8	7	
Licor negro	10-15	14		4-6	6	
Gas de vertedero[c]	9-24	13		4-10	6	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	9-24	13		4-10	6	
Biodiesel	38-44	40		16-19	17	
Turpentina	39-45	44		17-19	19	
Aceites vegetales	32-48	40		17-21	19	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible.

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO" y humedad en el gas.
[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas.

[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo.
[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines”·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa.

Recuadro 66. Contenido de carbón de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

Tipo de combustible	(kg C/GJ)			(lb C/Millón Btu)		
	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	25-30	27	25.5	58-70	63	59.2
Carbón bituminoso	22-26	24	24.5	51-60	56	57.0
Carbón sub-bituminoso	23-28	25	24.9	54-65	58	57.8
Carbón de lignito	23-29	26	26.2	53-67	60	60.9
Carbón de coque	26-38	29		60-88	67	
Combustible patentado	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
BKB	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	13-16	14		30-37	33	
Gas natural seco	13-16	14	13.8	30-37	33	32.0
Metano	-	13.5		-	31.3	
Etano	-	15.4		-	35.8	
Propano	-	16.2		-	37.7	
Butano	-	16.7		-	38.9	
Isobutano	-	16.7		-	38.9	
n-Butano	-	16.8		-	38.9	
Líquidos del gas natural	13-17	16	16.3	30-40	38	38.0
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Gasolina de motor/petrol	17-19	18	18.0	40-44	42	41.7
Gasolina de aviación	17.7-18.0	17.9		41-42	41.6	
Destilado	18-20	19	19.2	42-46	44	44.6
Combustóleo No.1	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.2	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.4	18-20	19		42-46	44	
Destilado residual	20-21	20.5	20.0	46-49	47.6	46.6
Combustóleo No.5	20-21	20.5		46-49	47.6	
Combustóleo No.6	20-21	20.5		46-49	47.6	
Keroseno para jet	18-19	18.5	18.5	42-44	43.0	43.1
Keroseno (otro)	18-19.5	18.6	18.6	42-45	43.3	43.3
Coque de petróleo	24-27	26	26.1	56-63	60	60.7
Gas Licuado de Petróleo	15-17	16	16.3	35-40	38	38.0
Nafta	17-19	19	19.0	40-44	44	44.2
Asfalto/bitumen	20-22	21	20.9	46-51	49	48.6
Pitch	20-21	21		46-49	49	
Lubricantes	18-21	19	19.0	42-49	44	44.1

Tipo de combustible	(kg C/GJ)			(lb C/Millón Btu)		
	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]
Ceras	18-20	19		42-46	44	
Shale oil (líquido)	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Oil shale	24-29	28	27.6	56-67	65	64.2
Otros combustibles						
Peat[b]	25-28	27	27.5	58-65	63	63.8
Plásticos de desperdicio	19-26	22		44-60	51	
Alquitrán	20-22	21		46-51	49	
Combustible derivado de llantas	20-29	22		46-67	51	
Biomasa						
Madera (seca)	23-29	26		53-67	60	
Madera (húmeda)	23-29	26		53-67	60	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	23-29	26		53-67	60	
Licor negro	22-25	23		51-58	53	
Gas de vertedero[c]	-	13.5		-	31.3	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	-	13.5		-	31.3	
Biodiesel	19-24	21		44-56	49	
Turpentina	19-20	19		44-46	44	
Aceites vegetales	19-24	21		44-56	49	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible.

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO2 y humedad en el gas.
[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas.
[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo.
[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa.

Recuadro 67. Factores de oxidación para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

Combustible/tipo de tecnología	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC
Combustibles basados en el carbón	91-100%	99%	98%
Calentadores nuevos		99%	
Calentadores viejos		98%	
Calentadores Stoker		98%	
Combustibles basados en el gas natural	99-100%	100%	99.5%
Combustibles basados en el petróleo	97.5-100%	100%	99%
Motores de combustión interna de gasolina		100%	
Motores de combustión interna de diesel		99%	
Otros equipos de combustión		99%	

Combustible/tipo de tecnología	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC
Otros combustibles	91-100%	99%	
Turba (peat)		99%	99%[a]
Plásticos de desecho		99%	
Alquitrán		99%	
Combustibles derivados de llantas usadas		99%	
Biomasa	90-100%	98%	
Madera (seca)		98%	
Madera (húmeda)		98%	
Leña (“Fuelwood” approx. 20% humedad)		98%	
Licor negro		98%	
Gas de vertedero[c]		100%	
Biogás de tratamiento de aguas[c]		100%	
Biodiesel		99%	
Turpentina		100%	
Aceites vegetales		99%	

[a] 99% para generar electricidad y <99% para uso comercial y residual.

Recuadro 68. Factores de emisión para metano y óxido nitroso para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

Tipo de combustible / Sector	CH_4		N_2O	
	(kg/GJ)*	(lb/Millón Btu)	(kg/GJ)	(lb/Millón Btu)
Carbón				
Generación de energía	0.001	0.002	0.001	0.003
Manufactura y construcción	0.011	0.024	0.001	0.003
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.003
Residencial	0.316	0.734	0.001	0.003
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.001	0.003
Gas natural				
Generación de energía	0.001	0.003	0.000	0.000
Manufactura y construcción	0.006	0.013	0.000	0.000
Comercial / Institucional	0.006	0.013	0.000	0.000
Residencial	0.006	0.013	0.000	0.000
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.006	0.013	0.000	0.000
Petróleo				
Generación de energía	0.003	0.007	0.001	0.001
Manufactura y construcción	0.002	0.005	0.001	0.001
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.001
Residencial	0.011	0.024	0.001	0.001
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.011	0.024	0.001	0.001
Madera y pulpa de madera				

Tipo de combustible / Sector	CH_4		N_2O	
	(kg/GJ)*	(lb/Millón Btu)	(kg/GJ)	(lb/Millón Btu)
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010
Carbón activado (Charcoal)				
Generación de energía	0.211	0.489	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.211	0.489	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.211	0.489	0.001	0.002
Residencial	0.211	0.489	0.001	0.002
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.211	0.489	0.001	0.002
Otros, biomasa y desechos				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010
* Al convertir unidades, puede ser necesario incrementar las cifras significativas para mantener la precisión del cálculo.				

Recuadro 69. Densidades para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

Tipo de combustible	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico
Combustibles basados en el carbón								
Carbón de antracita								
Carbón bituminoso								
Carbón sub-bituminoso								
Carbón de lignito								
Carbón de coque								
Combustible patentado								
BKB								
Combustibles basados en el gas natural[c]								
Gas natural	0.6-0.9	0.7			0.037-0.055	0.043		
Gas natural seco	0.6-0.9	0.7			0.037-0.056	0.043		
Metano	-	0.67			-	0.042		
Etano	-	1.3			-	0.079		
Propano	-	1.9			-	0.12		
Butano	-	2.5			-	0.16		

Tipo de combustible	Gaseoso (kg/m³)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft³)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico
Isobutano	-	2.5			-	0.16		
n-Butano	-	2.5			-	0.16		
Líquidos del gas natural			0.42-0.54	0.47			3.5-4.5	3.9
Combustibles basados en el petróleo								
Petróleo crudo			0.7-0.9	0.8			5.8-7.5	6.7
Gasolina de motor/petrol			0.73-0.76	0.74			6.1-6.3	6.2
Gasolina de aviación			0.7-0.72	0.71			5.8-6.0	5.9
Destilados			0.82-0.95	0.84			6.8-7.9	7.0
Combustóleo No.1			0.82-0.85	0.84			6.8-7.1	7.0
Combustóleo No.2			0.82-0.85	0.85			6.8-7.1	7.1
Combustóleo No.4			0.91-0.95	0.93			7.6-7.9	7.8
Destilados residuales			0.93-1.03	0.94			7.8-8.6	7.8
Combustóleo No.5			0.93-0.95	0.94			7.8-7.9	7.8
Combustóleo No.6			0.89-1.01	0.94			7.4-8.5	7.8
Keroseno para jet			0.76-0.83	0.79			6.3-6.9	6.6
Keroseno (otro)			0.79-0.82	0.80			6.6-6.8	6.7
Coque de petróleo								
Gas LP			0.53-0.55	0.54			4.5-4.6	4.5
Nafta			0.75-0.82	0.77			6.3-6.8	6.4
Asfalto/bitumen								
Pitch								
Lubricantes			0.8-1.1	1.0			6.7-9.2	8.3
Ceras								
Shale oil (liquid)			0.96-1.00	1.0			8.0-8.3	8.3
Oil shale								
Otros combustibles								
Peat[b]								
Plásticos de desperdicio								
Alquitrán								
Combustible derivado de llantas								
biomasa								
Madera (seca)								
Madera (húmeda)								
Fuelwood (approx. 20% humedad)								
Licor negro								
Gas de vertedero[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.075	0.056		
Biogás de tratamiento de	0.67-1.2	0.9			0.042-0.076	0.056		

Tipo de combustible	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico	Intervalo	Valor típico
aguas[c]								
Biodiesel			0.96-1.00	0.85			6.9-7.2	7.0
Turpentina			-	0.87			-	7.2
Aceites vegetales			0.96-1.00	0.90			7.4-7.5	7.5

a Los valores de densidad son muy sensibles a los cambios en la temperatura y presión. Los valores mostrados son a temperatura ambiente y presión atmosférica estándar.
b Seco a menos que se mencione lo contrario.
c A temperatura ambiente y presión atmosférica estándar.

La SEMARNAT utiliza los factores del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero. Para otros contaminantes se puede recurrir al AP42 Sección I "External combustión sources" y en la sección III "Stationary internal combustión sources". El compilado de factores de emisión del WebFIRE incluye a todos presentes en el AP42 y otros usados en donde se pueden consultar de forma rápida.

Emisión de dioxinas y Furanos (PNUMA)

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), división de Tecnología, Industria y Economía dentro del marco del Programa Interinstitucional para el manejo adecuado de los productos químicos (IOMC que es un acuerdo de colaboración entre el PNUMA, OIT, FAO, OMS, ONUDI, UNITAR y OCDE), publicó en diciembre del año 2005, el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos que muestra los resultados de estudios realizados para identificar y cuantificar la emisión de dioxinas y furanos en la industria mediante herramientas de cálculo como factores de emisión, mismos que se muestran a continuación (PNUMA, 2005).

Nota importante de las Naciones Unidas sobre la información presentada: Con el fin de evitar errores en el uso de esta información, es necesario que los usuarios lean y comprendan el documento fuente (PNUMA, 2005) antes de utilizar la información de factores de emisión presentada en el mismo.

Recuadro 70. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de incineración de desechos. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo	
								Cen. vol.	Cen. dep
1			**Incineración de desechos**						
	a		**Incineración de desechos sólidos municipales**						

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo	
								Cen. vol.	Cen. dep
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	3,500		NA	NA	0	75
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	500	15
		3	Combustión controlada, buen SCCA	30		NA	NA	200	7
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.5		NA	NA	15	1.5
	b		**Incineración de desechos peligrosos**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	35,000		NA	NA	9,000	
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	900	
		3	Combustión controlada, buen SCCA	10		NA	NA	450	
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.75		NA	NA	30	
	c		**Incineración de desechos médicos**						
		1	combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	40,000		NA	NA		200
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	3,000		NA	NA		20
		3	Combustión controlada en lotes, buen SCCA	525		NA	NA	920	
		4	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	d		**Incineración de agregados ligeros**						
		1	Combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	1,000		NA	NA	ND	ND
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	50		NA	NA		
		3	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	e		**Incineración de lodos de alcantarilla**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	50		NA	NA	23	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	4		NA	NA	0.5	
		3	Estado del arte, SCCA completo	0.4		NA	NA	0.5	

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo	
								Cen. vol.	Cen. dep
	f		**Incineración de desechos de madera y de biomasa**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	100		NA	NA	1,000	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	10		NA	NA	10	
		3	Estado del arte, SCCA completo	1		NA	NA	0.2	
	g		**Combustión de carcasas de animales**						
		1	Hornos antiguos, por lotes, en lotes, sin/escaso SCCA	500		NA	NA		
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	50		NA	NA		
		3	Estado del arte, SCCA completo	5		NA	NA		

Recuadro 71. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de metales ferrosos y no ferrosos (incluye tratamientos superficiales en inmersiones calientes). Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
2			**Producción de metales ferrosos y no ferrosos**					
	a		**Sinterización de hierro**					
		1	Alto reciclado de desechos, incl. materiales contaminados por aceite	20	ND	ND	ND	0.003
		2	Escaza utilización de desechos, planta bien controlada	5	ND	ND	ND	0.003
		3	Alta tecnología, reducción de emisiones	0.3	ND	ND	ND	0.003
	b		**Producción de coque**					
		1	Sin limpieza del gas	3	0.06	ND	ND	ND
		2	SCCA con postcombustión/retención del polvo	0.3	0.06	ND	ND	ND
	c		**Plantas de producción de hierro y acero y fundiciones**					
			Plantas de hierro y acero					
		1	Chatarra sucia, pre tratamiento de la chatarra, controles limitados	10	ND	ND	NA	15
		2	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión y	3	ND	ND	NA	15

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
			filtro de tela					
		3	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión, hornos BOF, EAF	0.1	ND	ND	NA	1.5
		4	Altos hornos con SCCA	0.01	ND	ND	NA	ND
			Fundiciones					
		1	Cubilote de aire frío o tambor rotatorio sin SCCA	10	ND	ND	ND	ND
		2	Tambor rotatorio, filtro de tela	4.3	ND	ND	NA	0.2
		3	Cubilote de aire frío, filtro de tela	1	ND	ND	NA	8
		4	Cubilote de aire caliente u horno de inducción, filtro de tela (fundería)	0.03	ND	ND	NA	0.5
			Plantas de galvanizado por inmersión en caliente					
		1	Instalaciones sin SCCA	0.06	NA	NA	NA	ND
		2	Instalaciones sin etapa de desengrasado, buen SCCA	0.05	NA	NA	NA	2,000
		3	Instalaciones con etapa de desengrasado, buen SCCA	0.02	NA	NA	NA	1,000
	d		**Producción de cobre**					
		1	Sec. Cu - tecnología básica	800	ND	ND	ND	630
		2	Sec. Cu - bien controlada	50	ND	ND	ND	630
		3	Sec. Cu - control óptimo de PCDD/PCDF	5	ND	ND	ND	300
		4	Fundición y moldeado de Cu/aleaciones de Cu	0.03	ND	NA	NA	ND
		5	Cu primario, bien controlado, con alimentación de materiales secundarios	0.01	ND	NA	NA	ND
		6	Fundición primaria de cobre sin alimentación de materiales secundarios	ND	ND	NA	NA	NA
	e		**Producción de aluminio**					
		1	Procesamiento de chatarra de Al, tratamiento mínimo de material de entrada y simple retención del polvo	150	ND	NA	NA	200
		2	Tratamiento la chatarra bien controlado, buen SCCA	35	ND	NA	NA	400
		3	Tratamiento la chatarra bien controlado, filtro de manga, inyección de cal	5	ND	NA	NA	100
		4	Proceso optimizado para el abatimiento de PCDD/PCDF	1	ND	NA	NA	100
		5	Secado de virutas,	5	ND	NA	NA	NA

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
			raspaduras (plantas simples)					
		6	Desengrasado térmico, horno rotativo, postcombustión, filtro de manga	0.3	NA	NA	NA	NA
		7	Plantas de aluminio primario puro	ND	NA	NA	NA	ND
	f		**Producción de plomo**					
		1	Producción de Pb a partir de chatarra separadores de batería de PVC	80	ND	NA	NA	ND
		2	Producción de plomo a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 algún SCCA	8	ND	NA	NA	5
		3	Producción de Pb a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 en hornos modernos, con depurador	0.5	ND	NA	NA	ND
		4	Producción de plomo primario	0.3	ND	NA	NA	ND
	g		**Producción de zinc**					
		1	Horno sin ningún control de polvo	1,000	ND	NA	NA	ND
		2	Hornos de briquetado en caliente/rotativos, control básico	100	ND	NA	NA	ND
		3	Controles de contaminación completos,	5	ND	NA	NA	ND
		4	Fusión del zinc	0.3	ND	NA	NA	ND
		5	Producción de zinc primario	ND	ND	NA	NA	ND
	h		**Producción de bronce y latón**					
		1	Eliminación térmica de aceites de las virutas	2.5	NA	NA	NA	NA
		2	Hornos de fundición simples	10		NA	NA	ND
		3	Chatarra mezclada, hornos de inducción, filtros de tela	3.5	ND	NA	NA	125
		4	Equipos sofisticados, como hornos de inducción con SCCA	0.1	ND	NA	NA	ND
	I		**Producción de magnesio**					
		1	Producción mediante termo tratamiento de MgO/C en Cl_2; sin tratamiento del efluente, deficiente S CCA	250	9,000	NA	ND	0
		2	Producción mediante de MgO/C en Cl_2, control completa de la contaminación	50	24	NA	ND	9,000
		3	Proceso de reducción	3	ND	NA	NA	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
			térmica					
	j		**Producción térmica de metales no ferrosos (ej. Ni)**					
		1	Chatarra contaminada, simple o ningún SCCA	100	ND	ND	ND	ND
		2	Chatarra limpia, buen SCCA	2	ND	ND	ND	ND
	l		**Trituradora (p.ej. automóviles)**					
		1	Plantas de desguaces de metales	0.2	NA	NA	ND	ND
	m		**Recuperación térmica de cobre de cables**					
		1	Quema de cables a cielo abierto	5,000	ND	ND	ND	ND
		2	Horno básico con postcombustión y depurador húmedo	40	ND	NA	ND	ND
		3	Quema de motores eléctricos y zapatas de freno, etc.; dotado de postcombustión	3.3	ND	NA	ND	ND

Recuadro 72. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de energía y calefacción. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/TJ)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
3			**Generación de energía y calefacción**					
	a		**Centrales eléctricas de combustibles fósiles**					
		1	Calderas de energía que queman conjuntamente desechos/ combustible fósil	35	ND	NA	NA	ND
		2	Calderas de energía que queman carbón	10	ND	NA	NA	14
		3	Calderas de energía que queman aceite pesado	2.5	ND	NA	NA	ND
		4	Plantas de generación de energía que queman esquisto bituminoso	1.5	ND	NA	NA	ND
		5	Calderas de energía que queman aceite ligero/ gas natural	0.5	ND	NA	NA	ND
	b		**Centrales eléctricas de biomasa**					
		1	Calderas alimentadas por biomasa (ex. madera)	500	ND	NA	NA	ND
		2	Calderas alimentadas por	50	ND	NA	NA	15

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/TJ)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
			madera limpia					
	c		**Combustión de gas proveniente de rellenos sanitarios, biogás**					
		1	Calderas que queman gas de relleno/biogás, motores/turbinas/antorchas, quema con llama	8	ND	NA	NA	NA
	d		**Combustión de biomasa para uso doméstico (calefacción, cocina)**					ng EQT/kg cenizas
		1	Estufas alimentadas por madera contaminada/ biomasa	1,500	ND	NA	NA	1,000
		2	Estufas alimentadas por madera virgen/biomasa	100	ND	NA	NA	10
	e		**Calefacción doméstica-combustibles fósiles**					ng EQT/kg cenizas
		1	Estufas que queman carbón con alto contenido de cloro	15,000	ND	NA	NA	30,000
		1	Estufas que queman carbón	100	ND	NA	NA	5,000
		2	Estufas que queman petróleo	10	ND	NA	NA	NA
		3	Estufas que queman gas natural	1.5	ND	NA	NA	NA

Recuadro 73. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
4			**Producción de productos minerales**					
	a		**Hornos de cemento**					
		1	Hornos de ejosa vertical	5	NA	NA	ND	ND
		2	Hornos antiguos húmedos, temperatura del PES>300 °C	5	NA	ND	ND	NA
		3	Hornos húmedos, temperatura PES/FT de 200 °C a 300ºC	0.6	NA	ND	ND	NA
		4	Hornos húmedos, temperatura de PES/FT <200ºC y todos los tipos de hornos secos con pre calcinador/pre calentador, temperatura <200ºC	0.05	NA	ND	ND	NA
	b		**Cal**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	10	ND	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.07	ND	ND	ND	ND
	c		**Ladrillos**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o	0.2	NA	ND	ND	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
			contaminados					
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	d		**Vidrio**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.015	NA	ND	ND	ND
	e		**Cerámica**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	f		**Mezclado de asfalto**					
		1	Planta de mezclado sin depuración de gases	0.07	NA	ND	ND	ND
		2	Planta de mezclado con filtro de tela, depurador húmedo	0.007	NA	ND	ND	0.06
	g		**Procesamiento de esquistos bituminosos**					
		1	Fraccionamiento térmico	ND	ND	ND	ND	ND
		2	Pirolisis de esquistos bituminosos	0.003	NA	ND	0.07	2

Recuadro 74. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
5			**Transportes**					
	a		**Motores de 4 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	2.2	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	0.1	NA	NA	NA	NA
		3	Combustible sin plomo, con catalizador	0.00	NA	NA	NA	NA
	b		**Motores de 2 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	3.5	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	2.5	NA	NA	NA	NA
	c		**Motores diesel**					
		1	Motores diesel	0.1	NA	NA	NA	ND
	d		**Motores de aceite pesado**					
		1	Todos los tipos	4	NA	NA	NA	ND

Recuadro 75. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de combustión a cielo abierto. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
6			**Procesos de combustión a cielo abierto**					
	a		**Quemas/fuegos de biomasa**					
		1	Incendios forestales	5	ND	4	NA	ND
		2	Incendios de praderas y brezos	5	ND	4	NA	ND
		3	Quema de residuos agrícolas (en el campo), impactados, en condiciones deficientes de combustión	30	ND	10	NA	ND
		4	Quema de residuos agrícolas (en el campo), no impactados	0.5	ND	10	NA	ND
	b		**Incendios, quema de desechos, incendios de vertederos, incendios industriales, incendios accidentales**					
		1	Incendios de vertederos	1,000	ND	600	NA	600
		2	Incendios accidentales de viviendas, fábricas	400	ND	400	NA	400
		3	Quema no controlada de desechos domésticos	300	ND	600	NA	600
		4	Incendios accidentales de vehículos (por vehículo)	94	ND	18	NA	18
		5	Quema de madera a cielo abierto (construcción/demolición)	60	ND	10	NA	10

Recuadro 76. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
7			**Producción de químicos y bienes de consumo**					
	a		**Fábricas de pasta y papel***					
			Calderas (per tonelada de pulpa))					
		1	Calderas de licor negro, quema de lodos y madera	0.07				NA
		2	Calderas de cortezas solamente	0.2				50
			Descargas acuosas y productos					
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibras no madera, impactadas		ND		30	ND
		2	Proceso kraft, antigua tecnología (Cl2)		4.5		8	4.5
		3	Proceso kraft, tecnología mixta		1		3	1.5
		4	Papeles/pastas al sulfito, antigua tecnología		ND		1	ND
		5	Proceso kraft, moderna tecnología (ClO_2)		0.06		0.5	0.2
		6	Papel al sulfito, nueva tecnología		ND		0.1	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
			(ClO2, TLC)					
		7	Pasta reciclada		ND		1	ND
		8	Papeles reciclados provenientes de desechos de papel contaminados		ND		10	
		9	Papeles/pulpas recicladas de papeles modernos		ND		3	ND
	b		**Industria química**					
			Pentaclorofenol (PCP)					
		1	Producción europea/americana (cloración de fenol con Cl_2)				2,000,000	
		2	Producción china (termólisis de HCH)				800,000	
		3	PCP-Na				500	
			Bifenilos policlorados (BPC)					
		1	Poco clorado, como Clophen A30, Aroclor 1242				15,000	
		2	Clorado medio, como Clophen A40, Aroclor 1248				70,000	
		3	Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254				300,000	
		4	Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260				1,500,000	
			Plaguicidas clorados					
		1	Acido, 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), puro				7,000	
		2	2,4,6-triclorofenol (2,4,6-PCPh)				700	
		3	Dichlorprop				1,000	
		4	Acético, 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)				700	
		5	Eter, 2,4,6-trichlorofenil-4'-nitrofenilo (CNP = cloronitrofen)					
			Antiguo tecnología				300,000	
			Nueva tecnología				400	
			Cloroanilo					
		1	*p*-cloroanilo por cloración de fenol				400,000	
		2	*p*-cloroanilo por hidroquinona				100	
		3	Colorantes con base de cloroanilo (antiguo proceso, clase 1)				1,200	
		4	*o*-cloroanilo por cloración de fenol				60,000	
			Clorobencenos					
		1	p-diclorobencenos	ND	NA	NA	39	ND
		2	o-diclorobencenos	ND	NA	NA	0	ND
		3	1,2,4-Triclorobenceno	ND	NA	MA	0	3,000
			Producción de cloro alcali					
			Producción de cloro alcali usando ánodos de grafito	NA	NA	NA	NA	1,000
			ECD/VCM/PVC					

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		1	Antigua tecnología, EDC/VCM/PVC		1	NA		ND
		2	Plantas modernas, EDC/VCM/PVC	0.4	0.5	NA	0.03	10
		3	Plantas modernas, PVC solamente	0.0003	0.03	NA	0.1	0.2
	c		**Industria de petróleo**					
		1	Todos tipos (antorchas) (µg EQT/TJ)**	8	NA	NA	NA	ND
	d		**Plantas textiles**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	100	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	0.1	ND
	e		**Plantas de cuero**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	1,000	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	10	ND

*Los factores de emisión se refieren a toneladas de pulpa secadas por aire (tSA)
*expresado en TJ. El factor de emisión en base al volúmen de gas quemado, es de 0,0003 µg TEQ/m³

Recuadro 77. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo (complemento). Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategoría	Vía posible de liberación (µg EQT/t)	
				Agua (pg EQT/L)	Residuo (µg EQT/t lodos)
7	a		Industria de pulpa y papel		
			Liberaciones al agua		
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibra distinta de madera, tratamiento con PCP	300	ND
		2	Proceso Kraft, tecnología antigua (Cl_2)	70	100
		3	Tecnología mixta (TLC pero parcialmente Cl_2 en la primer etapa)	15	30
		4	Papeles al sulfito, tecnología antigua (libre de cloro)	2	ND
		5	Proceso Kraft, tecnología moderna (ClO_2)		10
		6	Papeles al Sulfito, nueva tecnología (ClO_2,TLC)		ND
		7	Pasta termo mecánica		
		8	Papel reciclado de desecho de papel contaminado*	30	30
		9	Papel reciclado de papeles modernos	ND	ND

Recuadro 78. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de varios tipos. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.		Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)

		Clase		Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
8			**Varios**					
	a		**Secado de biomasa**					
		1	Madera limpia	0.007	NA	ND	0.1	ND
		2	Forraje verde	0.1	NA	ND	0.1	ND
		3	Biomasa tratada con PCP o de otra manera	10	NA	ND	0.5	ND
	b		**Crematorios**					
		1	Sin control (por cremación)	90	NA	ND	NA	NA
		2	Control intermedio (por cremación)	10	NA	ND	NA	2.5
		3	Control óptimo (por cremación)	0.4	NA	ND	NA	2.5
	c		**Ahumaderos**					
		1	Combustión de madera tratada combinada de desechos	50	NA	ND	ND	2,000
		2	Combustible limpio, sin postcombustión	6	NA	ND	ND	20
		3	Combustible limpio, con postcombustión	0.6	NA	ND	ND	20
	d		**Residuos de limpieza en seco**					
		1	Textiles pesados, tratados con PCP, etc.	NA	NA	NA	NA	3,000
		2	Textiles normales	NA	NA	NA	NA	50
	e		**Consumo de tabaco**					
		1	Cigarros puros (por unidad)	0.3	NA	NA	NA	NA
		2	Cigarrillos (por unidad)	0.1	NA	NA	NA	NA

Recuadro 79. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de disposición final. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
9			**Manejo de desechos**		µg TEQ/m³			µg TEQ/m³
	a		**Lixiviado de rellenos**					
		1	Desechos peligrosos*	NA	0.2	NA	NA	50
		2	Desechos non peligrosos*	NA	0.03	NA	NA	6
	b		**Desagües de cloacas y tratamiento**					
		1	Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA				
			Sin evacuación de lodo	NA	0.005	NA	NA	1,000
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	1,000
		2	Ambiento urbano					
			Sin evacuación de lodo	NA	0.002	NA	NA	100
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	100
		3	Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	10

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
	c		**Vertido al agua**					
			Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA	0.005	NA	NA	NA
			Ambiento urbano	NA	0.0002	NA	NA	NA
			Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	NA
	d		**Compostado**					
		1	Todas las fracciones orgánicas	NA	NA	NA	100	NA
		2	Desechos de jardín, cocina	NA	NA	NA	15	NA
		3	Materiales verdes; ambientes no impactados	NA	NA	NA	5	NA
	e		**Eliminación de desechos de aceites**					

*Sin remoción de lodos. Los lodos que se pierden en el sistema de canales o se remueven tienen que ser estimados. No hay una formula general para esta estimación.

Recuadro 80. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos generados en puntos calientes en la industria. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Producto(µg EQT/t)
10			**Identificación de puntos calientes**	
	a		**Sitios de producción de sustancias orgánicas cloradas**	
		1	Clorofenoles y derivados de PCB	
		2	Otras sustancias orgánicas cloradas	
	b		**Lugares de producción de cloro**	
		1	Con electrodos de grafito	
		2	Sin electrodos de grafito	
	c		**Preparación de fenoles/plaguicidas clorados**	
	d		**Lugares de aplicación de plaguicidas contaminados por dioxina**	
	e		**Fabricación de madera**	
		1	Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	
		2	Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	
	f		**Fabricación de madera**	
			Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	15,000
			Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	70,000
			Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254	300,000
			Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260	1,500,000
		1	Con derrames	
		2	Sin derrames	

	g		**Vertidos de desechos/residuos de categorías 1-9**	
	h		**Lugares de accidentes importantes**	
	i		**Dragado de sedimentos**	

DESARROLLO DE FACTORES DE EMISIÓN

PROTOCOLO GENERAL

Un factor de emisión es una herramienta para estimar la emisión de contaminantes al medio ambiente, generados durante un proceso productivo o actividad. Este factor, usualmente un número, relaciona una cierta cantidad de uno o más contaminantes liberados al medio ambiente con otro valor que a su vez se involucra un aspecto del proceso productivo o actividad realizada. En muchos casos, los usuarios de estos factores asumen que estos factores son un promedio de emisiones a largo plazo de las instalaciones o puntos de emisión de alguna categoría.

Para ciertas actividades, las emisiones se estiman a partir de ecuaciones empíricas. En el caso típico, éstas relacionan variables independientes de la fuente a sus emisiones. Dependiendo del criterio del usuario, estas herramientas pueden ser clasificadas como factores de emisión o no, la USEPA por ejemplo si los clasifica como tales aunque son relativamente pocos comparados con los primeros pues requieren de una mayor inversión y tiempo, por lo que sus resultados deben de valer la pena al estimar emisiones, cosa que no siempre se consigue. Otras herramientas de estimación tienen una mayor precisión y exactitud en la estimación de emisiones son los balances de materia y energía, consideraciones de ingeniería y modelos matemáticos generalmente aplicados a un programa de cálculo, estas herramientas en algunos casos, pueden simplificar su contenido hasta generar factores de emisión como los antes descritos, haciendo la estimación más simple y manteniendo un nivel de exactitud y precisión aceptables o incluso buenos.

Puesto que la generación de factores de emisión es una tarea que no puede generarse sin la participación de las personas involucradas en el proceso o actividad que genera emisiones, como investigadores, diseñadores, constructores, operadores entre otros. Las autoridades involucradas en la generación de políticas ambientales, (que también se relacionan con las económicas y sociales), alientan a dichas personas a participar. Todos pueden hacerlo (incluso deben hasta cierto punto), usualmente aquellos que operan los procesos o actividades generadoras, son los que más frecuentemente, en colaboración con alguna autoridad, generan estas herramientas por estar directamente en contacto con la fuente y lidiar con los diferentes aspectos de ella, entre ellos el ambiental (al menos lo mínimo pedido por las regulaciones ambientales actuales).

Para generar factores de emisión en una empresa, proceso o actividad que genera emisiones contaminantes, se tiene que hacer un esfuerzo que muchas veces está

muy relacionado con el conocimiento y control del proceso productivo (generador de emisiones). El contar con un buen control y administración muchas veces hace más fácil es generar estos factores, a continuación se dan una serie de recomendaciones para que una empresa pueda contribuir con factores de emisión que mejoren la estimación de emisiones de contaminantes.

Política ambiental

Esta tarea consiste en fijar una política ambiental en la empresa que realiza el proceso o actividad generadora de emisiones, es decir, la empresa tiene que tomar una decisión sobre que tan importante es el aspecto ambiental es para ella y de qué forma va a empujarla (comunicación interna, asignación de responsabilidades, presupuestos, metas y objetivos, fechas límite, medición de avances) y manifestarla en hechos concretos (resultados cuantificables preferentemente).

Decisión

Para la generación de factores de emisión, muchas veces es necesario hacer un espacio en la política antes citada para la generación de herramientas de estimación de emisiones, en primera instancia para medir las propias y así poder detectar áreas de oportunidad y determinar medidas para mejorarlas. En segunda, para aportar la información generada y ayudar a la autoridad y a otras empresas para hacer estimaciones de emisión de contaminantes y/o mejorar las existentes.

Por lo general, las empresas de transformación (sector químico, metalúrgico, minero, petrolero entre otras) tienen actualmente una serie de políticas como la ambiental, la económica, de manejo de recursos, personal tecnología, entre muchas otras que se relacionan unas con otras, en donde se puede incluir este esfuerzo (si es que no se hace ya) o mejorarlo, por ejemplo para revisar los factores existentes, actualizarlos, publicarlos etc.

En algunas casos, el personal de investigación, ingeniería o algún otro, puede tener parte del trabajo hecho (incluso sin una política explicita de la compañía) por la naturaleza de sus responsabilidades, lo que hace que el trabajo más rápido, fácil y en ocasiones más barato.

Obtención de información

Ya que hay la decisión de hacer esta aportación, lo primero consiste en recolectar toda la información disponible al respecto, es decir, la información del proceso, de contaminantes que se puedan generar, los estudios que se han realizado (del proceso o actividad propia u otras similares), la información de instituciones dedicadas al medio ambiente (como la USEPA de los Estados Unidos de América, los documentos del NPI de Australia, los documentos BREF de la Unión Europea y generados (a partir de los BREF) por cada país (España y Alemania han desarrollado guías particulares para sus necesidades) entre otras (Canadá, Japón etc.).

Definición de un candidato para factor de emisión

A partir del análisis de la información, se determina que factores de emisión vale la pena generar. Esta decisión puede estar en función de los siguientes criterios:

1. De un área de oportunidad en las listas de factores de emisión existentes (USEPA, NPI, BREF, etc.) ya sea para generar uno no existente para el caso particular de la empresa o para mejorar actualizar algunos otros. Sobre todo para contaminantes regulados local, nacional o internacionalmente y/o particularmente agresivos para la salud humana y/o el medio ambiente en general.
2. Según la posibilidad de generar dados apropiados para el trabajo (o existencia de éstos), dependiendo de cuestiones técnicas.
3. Según los recursos económicos, humanos y tecnológicos estimados para la generación del trabajo.

Realización

Esta etapa depende de las previas y será en función a lo que se haya determinado, las actividades a realizar pueden ser desde la implementación de una bitácora de registro de emisiones clara y confiable con el posterior análisis matemático hasta la definición de un plan de muestreo, asignación de personal y recursos, contratación de expertos (particulares o con las autoridades correspondientes) y/o empresas para diversas tareas (equipo de muestreo adicional, laboratorios certificados).

Para validad, o incluso publicar el factor en algún documento oficial (como el AP42 de la USEPA), es importante tomar en cuenta los protocolos que el editor de dicho documento toma en cuenta para poder incluirlo y clasificarlo, la clasificación consiste en darle un valor de confianza o solidez para ser utilizado o no por un tercero y para poder, en algún momento, tener una idea o incluso un cálculo de la incertidumbre de los estimados de emisiones.

Nota: La validación de la forma de calcular o estimar emisiones es importante porque esta información es de interés para autoridades reguladoras de emisiones en todos los niveles y sirve para determinar políticas ambientales que buscan beneficiar a todos, por lo que es sumamente recomendable que se tomen en cuenta disipaciones de estos organismos (SEMARNAT, USEPA, NPI, BREF etc.)

Análisis de datos

Ya que se han obtenido los dados, o en algunos casos, se ha implementado el sistema de obtención de ellos (como los monitoreos continuos en línea), ahora se tiene que elegir un protocolo adecuado para generar el factor de emisión, esta forma depende mucho del tipo de información generada, se pueden usar desde promedios aritméticos hasta ajustes de datos (regresiones polinomiales, logarítmicas, comparación de poblaciones etc.).

En el caso de que se esté haciendo un balance de materia y/o energía del proceso, los resultados de estos análisis sirven para poder afinar sus resultados, darles mayor solidez y en ocasiones a partir de estos balances, hacer factores de emisión.

Si se tiene algún algoritmo de cálculos de ingeniería o incluso un modelo matemático (implementado de alguna forma), los análisis sirven para comparar las predicciones hechas por estas herramientas con la realidad y afinar sus parámetros. En los últimos casos (balances, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos) por lo general el esfuerzo y costo del esfuerzo es mucho mayor al de solo generar factores de emisión, además la planeación de actividades suele ser considerablemente diferente (y algunas veces mucho más compleja) aunque se espera que los resultados sean notablemente más exactos y precisos.

En algunos casos, las herramientas muy precisas y exactas de estimación de emisiones no son más adecuadas que los factores de emisión para otras empresas que tienen procesos similares ya que requieren de más información, de un mayor conocimiento del proceso y muchas veces, aunque sean procesos similares, se tienen particularidades que el primer proceso (el que generó la herramienta) tiene o no respecto al segundo (el que tiene la empresa que quiere usar la herramienta), por lo que si del balance, cálculos de ingeniería o modelo matemático se pueden derivar factores de emisión más generales, la aportación a la comunidad es más útil.

Igual que en el caso anterior, es importante que el análisis de la información sea el adecuado para poder publicar el factor de emisión. Algunas instituciones como la EPA revisan los protocolos de análisis de datos (adecuados o aprobados) para publicar el factor de emisión y calificarlo.

Determinación de la herramienta (usualmente el valor del factor de emisión)

Ya con los análisis hechos adecuadamente se determina el valor del factor de emisión, se hace la clasificación (en el caso de la USPEA por lo pronto), se integra la documentación correspondiente de apoyo y de ser posible se compara con resultados de otros procesos similares.

Muchas veces, las instituciones ambientales (como la USEPA) toman los datos o “factores” (previamente escogidos) de distintas empresas o plantas con algún proceso o actividad similar para hacer un análisis más grande y determinar un factor más general. De ser el caso, este proceso se documenta también para hacerlo accesible al que requiera conocer como fue obtenido el factor de emisión en cuestión y determinar si es útil o no a sus intereses o al menos saber que tan confiable es.

Responsabilidad asociada al uso de factores de emisión generados por el usuario

Puesto que la generación de factores de emisión generados por la industria puede llegar a representar un conflicto de intereses al ser las emisiones de contaminantes (particularmente de algunos) un aspecto regulado y cuyo control y prevención puede

implicar inversiones cuantiosas, es que se anima al industrial a ser responsable con su desarrollo y uso. También por este motivo es que instituciones como la USEPA tienen un sistema de reporte que documenta el desarrollo de estos factores de emisión para uso particular del que los creó (al menos) conocido como WebFIRE mediante el ERT (Electronic Reporting Tool). En México no existe todavía una estructura similar aunque si se le pide a la empresa que justifique con la SEMARNAT la estimación de sus emisiones y en este caso, la forma en que se desarrollo el factor de emisión propio.

En los Estados Unidos de América el mecanismo tiene un grado mayor de institucionalización y se describe brevemente ya que algo de su sistema se puede tomar como ejemplo (con las debidas proporciones y considerando las diferencias entre los dos países).

El ERT del WebFIRE es una aplicación hecha en Microsoft Access® hecha por la USEPA para ayudar a las empresas a planear y reportar los resultados de pruebas y monitoreos de emisiones (incluidos los enfocados a desarrollar factores de emisión). Esta aplicación reemplaza la planificación manual, la compilación de información y la elaboración del reporte, y las evaluaciones de calidad de los datos. Si es usado adecuadamente, el ERT también facilita la coordinación entre la empresa o instalación generadora de emisiones, el consultor o contratista encargado de las pruebas y la agencia de regulación (por ejemplo para cumplimiento y demostraciones) en la planificación y preparación de las pruebas de emisión. En la página de la USEPA están disponibles estas herramientas, que incluyen una versión en Microsoft Excel® del ERT y una lista de métodos de prueba de la USEPA.

El ERT documenta la siguiente información clave; parte de ella la requieren los métodos de prueba para fuentes (de contaminantes) estacionarios:

- Especificación del SCC (que es un código que describe su actividad industrial. Algunas empresas en México lo usan),
- Información del proceso sobre entradas de aire o venteos,
- Tasas de flujo durante la prueba,
- Descripciones de la fuente, unidad de proceso y sistemas de control asociados a la prueba,
- Fallos o anomalías de la operación del proceso durante la prueba,
- Diagrama de flujo del proceso,
- Lugares de muestreo,
- Métodos de prueba utilizados,
- Desviaciones hechas a partir de los métodos utilizados,
- Flujos de salida y concentraciones de contaminantes.

En el caso de México existen trámites que piden esta información para estudios de emisiones y hay empresas que los hacen que están debidamente capacitadas y acreditadas para apoyar a las generadoras (de emisiones). Sin embargo, para el

asunto de generar factores de emisión todavía hay que trabajar y lo hecho por la USEPA puede servir de apoyo.

ANÁLISIS DE DATOS PARA LA GENERACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN

Una vez que se tiene la información de las pruebas de emisión, es necesario contar con una serie de herramientas para garantizar que la información sea filtrada y manejada adecuadamente con el fin de generar el factor de emisión deseado. A continuación se presentan varios protocolos usados por la USEPA para analizar la información generada (en corridas de prueba, operación normal etc.) y poderla manejar adecuadamente.

Procedimientos para manejar datos que están por debajo del límite inferior de detección de la prueba

En algunos casos, el resultado de las emisiones de un proceso o actividad, no es una tasa de emisión de algún contaminante, sino una determinación en la que el contaminante "objetivo" no se encuentra presente ni sobre el límite mínimo de detección (LMD) del método de laboratorio utilizado. El LMD es la concentración mínima de una sustancia que puede ser medida y reportada con un nivel de confianza (estadística) determinada de que se encuentra presente en una concentración mayor a cero. Cada método o análisis tiene un LMD según sus características. Para este tipo de análisis, el nivel de confianza pedido es del 99% (de ahí que la USEPA tenga una lista de métodos de prueba). En otras palabras, el LMD es la cantidad (o concentración) más pequeña de una sustancia que el método analítico puede distinguir de cero con el nivel de confianza especificado, de la lectura producida por una muestra "blanco" o muestra de control.

El LMD es un parámetro estadístico y no químico ni fisicoquímico. Un LMD puede variar de una sustancia a otra y de un proceso de muestreo y análisis a otro. La variabilidad se debe a los analistas involucrados en el proceso, los equipos, sustancias químicas y procedimientos de control y aseguramiento de calidad empleados. En cada corrida es importante que se conozca el LMD definido con el intervalo de confianza seleccionado para poder procesar adecuadamente los resultados que están debajo de éste. Llamados DLD (debajo del límite de detección) para fines de este documento.

La USEPA ha desarrollado procedimientos específicos para los casos en donde algunos o todos los resultados recopilados de las pruebas o mediciones son DLD y posiblemente se incluyan en un juego de datos a usarse para desarrollar un factor de emisión. Estos son los siguientes.

Recuadro 81. Criterios usados por la USEPA para manejar colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión, que contienen datos por debajo del límite de detección de la prueba analítica usada. Con información de la USEPA

Tipo de colección de datos	Procedimientos para manejar los datos
En la colección de datos todos están DLD	No se determina un factor de emisión; Se reporta

	que el factor esta DLD y el valor del LMD se agrega a los comentarios
La colección de datos contiene algunos valores DLD. Si el total de valores, después de eliminar aquellos superfluos, es de10 o menos	El factor de emisión se calcula usando los valores por encima del límite de detección y usando ½ del LMD para cada valor DLD siempre y cuando el ½ del LMD es igual o menor al dato más alto de la colección. Cuando el ½ del LMD es mayor al valor más alto de la colección. El valor DLD es excluido
La colección de datos contiene datos DLD y después de eliminar aquellos superfluos, es de 11 o más.	Se excluyen del cálculo todos los valores DLD. Se toman en cuenta los demás

La USEPA considera que cada valor en una lista se integra como el promedio de al menos 3 corridas o tomas. Por lo que una colección de 10 valores o datos proviene de 30 muestras individuales. Esto es importante tomando en cuenta el teorema del límite central que dice a grandes rasgos que si se tienen 30 o más muestras individuales, la distribución de éstas se asemeja a una distribución normal (en caso de que esta distribución describa a la población) en cuyo caso las características estadísticas son fácilmente identificables y confiables.

El término “corrida” se refiere concretamente al tiempo requerido para recolectar la muestra y a la cantidad de contaminante emitido en ese tiempo. El término “prueba” se refiere al tiempo en el cual se realizan corridas separadas se realizan. (Generalmente son 3) así como al promedio aritmético del contaminante emitido en ese periodo de tiempo.

Procedimientos para determinar valores fuera de tendencia

Después de que una colección de datos se ha seleccionado para ser la base del desarrollo de factores de emisión y el análisis de valores DLD se ha realizado, es necesario hacer una serie de pruebas que identifiquen valores en la colección de datos que no se conforman o integran en la tendencia o patrón establecido por los otros considerados (llamados “outliners” en inglés).Varias de estas pruebas estadísticas están incorporadas al WebFIRE de la USEPA.

Los datos de emisiones por lo regular forman distribuciones logarítmicas normales, por lo tanto, es razonable suponer que las pruebas estadísticas para determinar valores fuera de patrón son las adecuadas para la mayoría de los casos y que las correspondientes colecciones de datos obtenidas forman distribuciones logarítmicas normales a las que se les pueden aplicar las siguientes pruebas.

La prueba Q de Dixon se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 3 a 6 intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales. La prueba de Grubbs se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 7 o más intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales.

La USEPA en su aplicación WebFIRE utiliza una alfa de “0.20” lo que quiere decir que está dispuesta a correr un riesgo del 20% de rechazar un valor válido. Para fines de generación de factores de emisión, la USEPA sugiere incluir todos los valores de corridas individuales (incluso aquellos considerados por otros como fuera de patrón si es que los valores aun son identificables) en el cálculo de los promedios de pruebas antes de aplicar la prueba de valores fuera de patrón.

De forma general, el WebFIRE de la USEPA aplica el siguiente algoritmo. Si se tienen 3 o menos valores, no se hace la prueba de valores fuera de patrón ya que el análisis estadístico no puede determinar valores fuera de patrón para una muestra tan pequeña. Si hay de 3 a 6 valores en la colección de datos candidata a evaluar un factor de emisión, se aplica la prueba de Q de Dixon para detectar los valores fuera de patrón. Si hay 7 o más datos para el análisis, se utiliza la prueba de Grubbs para identificar los valores fuera de patrón. Para aplicar las pruebas antes mencionadas, se requieren de colecciones de datos que tengan logaritmos naturales ya que éstos son los que se usan en los cálculos.

Prueba de Dixon

La ecuación básica de esta prueba estadística es la siguiente:

$$Q_{EXP} = \frac{X_2 - X_1}{X_N - X_1}$$

Donde la “Q_{exp}” es el valor calculado a partir de la colección de datos experimentales. “N” es el número de valores que integran la colección de datos, arreglados en orden ascendente. “X_1” es el primer valor en la colección (ordenada), “X_2” es el segundo valor en la colección, “X_N” es el último valor en la colección (los valores $X_{i...n}$ son en logaritmos naturales o base “e”).

El valor de cada Q_{exp} se compara con la Q_{crit} que se encuentra en tablas de referencia para un nivel de confianza del 80% (para este caso, pues α=0.20) según el número de elementos o valores “N”. Si $Q_{exp} > Q_{crit}$ entonces el valor (que es el logaritmo natural del promedio de 3 corridas por lo general) es considerado como fuera del patrón que el resto establece.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de datos y la prueba de Q de Dixon se repite hasta que ya no los haya o queden 3 datos. Cuando la colección de datos esté libre de estos valores, se puede proseguir con la generación del factor de emisión (el WebFIRE en este caso lo calcula, en muchos casos como un promedio de los dados que queden).

La prueba de Grubbs se define como:

$$G = \frac{MAX_1^N \left| Y_i - Y_{Avg} \right|}{s}$$

Donde “G” es el valor estadístico de la prueba, Y_{avg} es el promedio aritmético de la colección de datos, Yi es el valor i de la prueba y “s” es la desviación estándar de la colección. Si la G obtenida con la colección de datos candidata a generar un factor de emisión es mayor que la calculada mediante la siguiente ecuación, entonces la hipótesis de existencia de valores fuera de patrón es aceptada (o la hipótesis de no existencia de valores fuera de patrón es rechazada):

$$G > \frac{(N-1)}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}{N-2+t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}}$$

Donde la $t_{(\alpha/(2N),\ N-2)}$ representa el valor superior crítico de una distribución “t” con N-2 grados de libertad y un nivel de significancia de α/2N.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de valores y según el número de valores que queden se decide que hacer. Menos de 6 valores se aplica la prueba de Q de Dixon, 7 o más se repite la prueba hasta que no se encuentren valores fuera de patrón.

Desarrollo de factores de emisión y procedimientos de caracterización de la calidad de los datos a emplear

Dentro de procedimientos del WebFIRE de la USEPA para generar factores de emisión, está el determinar qué valores de los recolectados son los más adecuados para incluirse en el cálculo del factor de emisión y se basa en dos premisas:

1. Se prefieren datos de alta calidad sobre los de baja,
2. Se prefieren más datos sobre los menos.

Los conceptos anteriores se aplican y combinan con dos procedimientos estadísticos simples que derivan en el enfoque usado por el WebFIRE de la USEPA para asignar una calificación de calidad al factor de emisión derivado. Estas calificaciones (o caracterizaciones) de la calidad indican que tan bien el factor de emisión generado representa el promedio de las emisiones de una actividad o proceso industrial particular. Los conceptos son los siguientes:

1. ITR (Individual Test Rating) Es un parámetro que indica la calidad de los reportes de las pruebas de emisiones de una fuente (que puede ser una empresa perteneciente a una actividad industrial contaminante o una chimenea de una sola empresa). El valor se asigna con base en el nivel de documentación disponible en el reporte de la prueba (de emisiones) entregada a la autoridad (en este caso la USEPA), el uso y apego a los métodos de referencia aplicables (de la USEPA) o en su defecto, al uso de otros métodos con presión y exactitud iguales o mejores a los anteriores (bien documentados), y a la operación (del proceso) y sistemas de control de emisiones en condiciones representativas. El valor del ITR va de 0 a 100 (peor a mejor).

La evaluación de ITR se hace en dos partes, en la primera se revisa solamente que tan completa es la información mediante una lista de revisión, se asignan puntos cada aspecto pedido en el reporte (descripción de la locación de la prueba, descripción detallada de las condiciones de muestreo etc.) y el total de puntos obtenidos se divide entre el total posible y el resultado se multiplica por 0.75.

Posteriormente, el estado revisa la información (la USEPA) y asigna puntos adicionales si la información es correcta, entendible y adecuada, o quita puntos si no lo es (contiene errores, está incompleta etc.). Al final se suman los puntos obtenidos (y sustraídos), se divide el resultado entre el total máximo posible y el resultado se multiplica por 0.25 y se suma a los primeros. Así la calificación máxima del ITR es de 100 puntos. En los documentos de la USEPA se pueden ver más detalles si es necesario, en este documento solo se explica el procesamiento con fines de tomar lo que sea aplicable en México para el desarrollo de factores de emisión.

2. CTR (Composite Test Rating) Es básicamente un promedio ponderado que sirve como indicador de calidad de los grupos de reportes de pruebas. En otras palabras, sirve para evaluar que tanto sirve un determinado grupo de datos para generar un factor de emisión que busca ser representativo de ellos (el grupo de datos puede ser la serie de valores como FE de distintas plantas (industrias) de una actividad industrial determinada (SCC).
3. FQI (Factor Quality Index) Es un indicador numérico que indica que tan bueno es un dato (en este caso puede ser un FE obtenido en alguna fuente) para representar a toda la población. Este factor se puede comparar al error estándar del promedio ($s/(N)^{1/2}$) que básicamente indica el nivel de confianza que se puede esperar al estimar un promedio (en este caso un dato, un FE de una fuente en particular) de una serie de muestras obtenidas de una población. Entre más pequeño sea el valor del error estándar, el promedio será más representativo de esa colección de muestras y por ende de la población (suponiendo que fueron adecuadamente tomadas, evaluadas etc.). Para el caso del FQI el valor mínimo asociado con las pruebas de emisiones (que lo generan) indica que dichas fuentes son las más adecuadas para derivar un factor de más calidad, con mayor precisión y exactitud para representar a las fuentes que operan en condiciones representativas. La forma de disminuir el FQI es mediante el aumento de la calidad de las pruebas aportadas y mediante el aumento del número de éstas.

4. Nivel de calidad de factores de emisión. Es un criterio de la USEPA que se asigna a partir de los cálculos anteriores para discriminar los resultados. Se tienen 3 áreas que son:

    - Altamente representativo, se asigna a los factores con el valor del FQI más bajo,
    - Moderadamente representativo, se asigna a los factores con valores de FQI intermedios,

- Pobremente representativo se asigna a factores con los valores más altos del FQI.

5. Criterio de límites. Se refiere a las condiciones específicas para determinar hasta qué punto se le asigna un criterio de calidad a un factor de emisión. Según la experiencia de la USEPA al generar factores de emisión, las siguientes ecuaciones determinan los límites de las zonas de calidad de los factores de emisión.

Recuadro 82. Resumen de las ecuaciones que determinan las fronteras entre los diferentes niveles de calidad de los FE analizados con poblaciones de más de 15 fuentes y con 15 o menos. Tomada de la USEPA.

Número de fuentes	**Ecuaciones de frontera entre diferentes niveles de calidad**	
	Frontera entre pobre y moderadamente representativo	**Frontera entre moderada y altamente representativo**
Más de 15	FQI=0.5774 N=30,000CTR^{-2}	FQI=0.3015 N=11,000CTR^{-2}
15 o menos	FQI=1.0 N=30,000CTR^{-2}	FQI=0.5774 N=30,000CTR^{-2}

El criterio es permitir el desarrollo de factores de emisión altamente representativos mediante pruebas muy bien documentadas, soportadas y verdaderamente representativas sin tener que cargar con un número excesivo de ellas.

Procedimiento

Los siguientes pasos resumen el cálculo específico y el proceso de caracterización de la información, llevados a cabo por la USEPA a través de WebFIRE para calcular o revisar un factor de emisión.

- Se agrupan las colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión por contaminante, actividad industrial (SCC) y tipo de dispositivo de control de emisiones. Los siguientes pasos se realizan por estos grupos (contaminante/SCC/Sistema de control).

- La colección de datos se somete al análisis de DLD y posteriormente al de valores fuera de patrón (outliners).

- La colección de datos se ordena en orden descendente por ITR como criterio primario y por valor como criterio secundario.

- Se calcula el CTR de cada combinación de datos potencialmente a incluir en el cálculo del factor de emisión. Por ejemplo, si la lista tiene 20 elementos (pruebas, valores medios provenientes de distintas empresas de la misma actividad industrial etc.) se calculan 19 CTR, empezando con los dos primeros datos, luego con los siguientes 3, luego con los siguientes 4, hasta incluir los

20. (el CTR del primero se puede hacer aunque no tiene mucho sentido para este análisis). La forma de calcular cada CTR es la siguiente:

$$CTR_n = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{ITR_i} \right)^2}{N} \right]^{-0.5}$$

Donde CRT es el "Composite Test Rating" que asigna un valor de calidad al conjunto de datos analizados para ser usados en la generación de un factor de emisión. ITR es el "Individual Test Rating" que dice que tan bien documentado y soportado esta cada valor utilizado (que tan bueno es cada dato aportado por cada empresa del mismo SCC para el mismo contaminante) y "N" es el número de datos ("FE" individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado (se ve claramente en la lista de elementos ordenados, el elemento de ITR mayor tiene una N de 1, el segundo de 2 etc.).

- Ahora se calcula el FQI con cada CTR calculado previamente, esto indica que tan bueno es esa colección de datos para generar un FE mejor. La ecuación es la siguiente:

$$\text{FQI} = \frac{100}{(\text{CTR})\text{N}^{1/2}}$$

Donde el CTR es el "Composite Test Rating" asociado a la lista conformada desde el elemento 1 (el de mayor ITR) hasta el correspondiente a ese CTR analizado. La "N" es el número de datos ("FE" individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado.

- El factor de emisión se calcula tomando en cuenta todos los datos que sirvieron para calcular el FQI más bajo. Esto incluye a todos aquellos datos con el ITR mayor al punto donde se obtuvo el FQI más bajo, que se localiza (de existir) antes de aquel (punto o dato) en donde FQI se incrementa de nuevo. Los valores que están ubicados posteriormente a esta inflexión no se toman en cuenta en el cálculo del factor de emisión. La USEPA tiene distinción entre colecciones de datos de 16 o más y 15 o menos ya que en la clasificación de actividades industriales (emisoras de contaminantes) existen algunas que tienen 15 o menos empresas que generan contaminantes.

Nota: Estos procedimientos estadísticos se pueden aplicar a distintos niveles, la USEPA los usa para obtener factores de emisión a partir de valores promedio (FE "locales" o particulares de una planta o empresa) de actividades industriales del mismo SCC, contaminante y sistema de control.

Procedimiento estadístico para determinar combinaciones de datos validas

Al hacer factores de emisión con frecuencia, se hace necesario revisar periódicamente los ya existentes para corregirlos o mejorarlos (si es necesario). Para ello es necesario determinar si una nueva colección de datos puede ser combinada con otra ya existente. Los procedimientos estadísticos aplicables se deben usar con cautela y estudiando caso por caso, principalmente para determinar con claridad si la nueva colección de datos corresponde al mismo tipo de emisiones, con las mismas unidades, controles, proceso productivo y condiciones de operación que la colección previa. Los procedimientos estadísticos por si solos no pueden hacer esta diferenciación que es crucial para obtener factores de emisión de calidad.

Cuando se determina que una colección de datos puede integrarse a otra, entonces ambas se integran para formar una colección mayor conocida como “pool”. Los valores contenidos en un pool son preferidos sobre los individuales (de una sola colección de datos) ya que son más adecuados para estimar la varianza de la población original. En algunos casos un valor simple (como el promedio de una prueba de emisiones) se compara con otros valores. Bajo estas circunstancias, el valor simple debe de ajustarse a múltiples valores para tener suficientes datos para calcular la varianza.

La forma más simple de determinar si una colección nueva puede combinarse con una previa es mediante una prueba de “t de student”. Siempre y cuando se haya determinado que las listas tienen las características adecuadas para ser combinadas. El procedimiento seguido por la USEPA es el siguiente.

- Conseguir toda la información de las pruebas de emisión, de ser posible, obtener los valores de las pruebas de las corridas individuales, no solo de la prueba (que usualmente es el promedio de 3 corridas diferentes) y usar los valores de las corridas para hacer la prueba. Si solo se tiene el valor de la prueba, este valor se usa 3 veces para representar el valor de cada corrida.

- Se hace la hipótesis nula (los promedios de las dos colecciones de datos son iguales) y la alterna (los promedios de las dos colecciones no son iguales).

- Se hace la prueba de la t de Student a las dos colecciones asumiendo varianzas diferentes. Para ello se busca la “$t_{crítica}$” con un valor de 0.2 de significancia (20% de riesgo de no incluir un dato válido) y según el numero de grados de libertad (número de valores o elementos de cada colección menos 1). Si el resultado de la prueba es mayor al valor crítico, se asume que las dos colecciones no tienen promedios iguales y por lo tanto no deben ser combinadas. En caso contrario ($t_{prueba}<=t_{crítica}$) entonces si se pueden combinar.

- Al formar la nueva colección de datos combinados (llamada ahora “pool”) se pueden hacer los análisis de valores DLD y de valores fuera de patrón para prepararla para procesos posteriores.

ANEXO III

RESUMEN DE LA GENERACIÓN DE CONTAMINANTES EN EL SECTOR METALÚRGICO

De la recopilación de información de procesos y operaciones conexas utilizadas en el sector metalúrgico, se obtiene el siguiente recuadro que resume la generación de contaminantes y su correspondiente emisión a diferentes medios.

Recuadro 83. Resumen de la generación de contaminantes, el medio al que se emiten y presencia de sustancias RETC, en la industria metalúrgica

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
MINERÍA (EN GENERAL)				
Extracción	Venteos de mina: SO_2, NO_2 y CO_2 De motores y transportes: Gases de combustión[9] Minería de metales[18]: Acroleína, acrilonitrilo, anilina, As, Cr, Cd, Pb, benceno, bifenilo, 1,3 butadieno, Hg, Ni, clorobenceno, 1,2 dicloroetano, 1,4 diclorobenceno, 1,2 dicloroetano, diclorometano, epiclorhidrina, 2-etoxietanol, H_2S formaldehido, fenol, estireno, 1,1,1 tricloroetano 1,2,2 tricloroetano Cloruro de vinilo CFCs-13, 115, 12, 114. HCFC-22	Residuos en el área: los mismos que se muestran a la derecha Es posible que se encuentren residuos de las sustancias emitidas al aire en las corrientes líquidas de desecho (no todas las sustancias necesariamente estarán presentes en una mina en particular, incluso no necesariamente todas las manejadas en un sitio o emitidas al aire estarán en las aguas de desecho)	Residuos en el área: de explosiones (sales de amonio y NH_3), de combustibles (diesel), lubricantes, fluidos hidráulicos, líquidos y baterías Ganga Es posible que se encuentren residuos de las sustancias emitidas al aire en las colas de minería (no todas las sustancias necesariamente estarán presentes en una mina en particular, incluso no necesariamente todas las manejadas en un sitio o emitidas al aire estarán en las aguas de desecho)	CO_2 Minería de metales[18]: Acroleína, Hg acrilonitrilo, anilina, As, Cr, Cd, Pb, Ni, H_2S benceno, bifenilo, 1,3 butadieno,cloro benceno, 1,2 dicloroetano, 1,4 diclorobenceno , 1,2 dicloroetano, diclorometano, epiclorhidrina, 2-etoxietanol, formaldehido, fenol, estireno, 1,1,1 tricloroetano 1,2,2 tricloroetano Cloruro de vinilo CFCs-13, 115, 12, 114. HCFC-22
Trituración en sitio y en planta de beneficio	Partículas y polvos compuestas de minerales y compuestos de metales, asbestos	Agua de control de emisiones: Residuos de minerales, partículas atrapadas	Residuos sólidos de la trituración y molienda. (minerales desechados)	asbestos
Manejo de colas	Gases generados	Los mismos	Colas de minería: As,	Pb, Ni, As, Cd,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	por reacciones químicas y/o acondicionado: CO_2 Polvos arrastrados por viento en áreas de depósito	contaminantes presentes en los residuos sólidos y peligrosos están presentes en el agua	Ag, Cu, Pb, Zn, Fe, F, Al, Mn, As, V, Mo, K, Ni, Ca, Mg, Si, S, Sb, Se, Cd, Cr, Co, Hg en nitratos, nitritos, sulfatos, sulfitos, sulfuros, bicarbonatos, cianuros, fibras asbestos, elementos radioactivos DQO (ver sustancias usadas en minería de metales arriba, en extracción y nota 18)	Cr, Hg, cianuros, CO_2, asbestos
MINERÍA DE PLOMO Y ZINC				
Colas de flotación	Gases generados por reacciones químicas y/o acondicionado: CO_2 Polvos arrastrados por viento en áreas de depósito	Los mismos contaminantes presentes en los residuos sólidos y peligrosos están presentes en el agua	Colas de minería (como los xales): Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Zn, Ca, grasas, partículas suspendidas, sulfatos, cianuros, fosfatos, DQO	Pb, Ni, As, Cd, Cr, Hg, cianuros, CO_2
MINERÍA DE ÓXIDOS DE HIERRO				
Colas de flotación	Gases generados por reacciones químicas y/o acondicionado: CO_2 Polvos arrastrados por viento en áreas de depósito	Los mismos contaminantes presentes en los residuos sólidos y peligrosos están presentes en el agua	Colas de minería:, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, S, Sc, Sn, Sr, V, Y, Zn, Zr, silicatos, óxidos, fosfatos, álcalis	Pb, Ni, As, Cd, Cr, Hg, CO_2
MINERÍA DE ÓXIDOS DE HIERRO				
Manejo de colas	Gases generados por reacciones químicas y/o acondicionado: CO_2 Polvos arrastrados por viento en áreas de depósito	Los mismos contaminantes presentes en los residuos sólidos y peligrosos están presentes en el agua	Colas de minería: As, Ag, Cu, Pb, Zn, Fe, F, Al, Mn, As, V, Mo, K, Ni, Ca, Mg, Si, S, Sb, Se, Cd, Cr, Co, Hg en nitratos, nitritos, sulfatos, sulfitos, sulfuros, bicarbonatos, elementos radioactivos, DQO	Pb, Ni, As, Cd, Cr, Hg, CO_2
SIDERÚRGICAS				
Manejo de materiales (general)	Vehículos: Gases de combustión. Zonas de carga/descarga: polvos (dolomita,	Lixiviados de materias primas (si no se toman las precauciones necesarias)	Residuos de materias primas	

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	piedra caliza, fluorita, mena de hierro, carbón, sinterizado, etc.)			
Planta de Sinterizado	Venteos de gases con polvos (también generadas en molienda y transporte interno de materiales), Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Tl, V, Zn, HCl, HF, NOx, SO_2, CO, CO_2, COVs, CAPC, BPC, dioxinas y furanos	Agua usada para control de emisiones con contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera	Polvos colectados y lodos con contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera	Pb, Ni, As, Cd, Cr, Hg, CO_2, BPC, dioxinas y furanos
Planta peletizadora	Venteos de gases con polvos (emisiones conducidas de molienda, secado, rolado y manejo juntas), Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Tl, V, Zn, HCl, HF, NOx, SO_2, CO, CO_2, COVs, CAPC, dioxinas y furanos	Agua usada para control de emisiones con contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera	Polvos colectados y lodos con contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera.	Pb, Ni, As, Cd, Cr, Hg, CO_2, dioxinas y furanos
Planta de coquizado	Manejo de carbón, de coque: polvos y partículas. Venteo del horno de coquizado: SOx, NOx, NH_3, H_2SO_4, HCN, fenol, H_2S, CO, CO_2, CH_4, COVs, benceno y otros aromáticos, CAPC, dioxinas y furanos Apagado: Vapor de agua (discontinuo) Emisiones fugitivas del sistema de recuperación de HC con COVs	Condensados del horno con NH_3, fenol, cianuros, alquitranes, benceno, tolueno, xilenos Efluente del tratamiento de desulfuración con As, ácidos orgánicos, tiocianuros, NH_3, SO_4, S_2O_3 (según el proceso usado) Efluente de lavadores húmedos con dioxinas y furanos y otros contaminantes	Benceno, H_2SO_4, alquitrán de coque, azufre elemental, agua Derrames y/o fugas del sistema de recuperación de HC con COVs (benceno, tolueno, xileno, etc.)	Fenol, H_2S, benceno, dioxinas y furanos, CO_2, CH_4, As, cianuros

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	(benceno, tolueno, xileno, etc.)			
Alto Horno (AH)	Gas de AH con CO, H_2, N_2, CO_2, cianuros, polvos. (usualmente se usa como fuente de energía, se toman medidas para evitar o reducir los cianuros) Gas de combustión de AH, no incluye el uso de gas de AH: Polvos y partículas, Mn, Ni, Pb, SOx, NOx, H_2S, CO, CO_2, dioxinas y furanos	Agua de purificación de gas de AH con materia orgánica, metales pesados, dioxinas y furanos Agua de granulación de escoria de AH con Pb, Cr, Cu, Zn, Ni, COT, DQO	Escorias, polvos recolectados de AH y de manejo de escorias de AH con óxidos de metales como P, S, Mn, Si, Ti, Al, Ca, Mg, B, Po, Te, Sb, As, Ge y B Lodos del proceso del gas de AH, cascajo	As, Pb, H_2S, CO_2, dioxinas y furanos, cianuros
Pretratamiento (desulfuración)	Si se usa ceniza de Na, vapores de escoria con H_2S, polvos (descomposición del sulfito con H_2O)		Desulfuración con ceniza de Na, escoria de desulfuración con Na_2SO_3, muy alcalina Desulfuración con carburo de calcio, escoria (mayor cantidad)	H_2S
Elaboración de oxígeno vía Horno Básico de Oxígeno (BOF). (Incluye pretratamiento, BOF, metalurgia secundaria, colada	Gas de BOF: CO, partículas, gases ácidos Gas de combustión de BOF: no incluye el uso de gas de BOF: polvos, Cr, Cu, Pb, Mn, NOx, CO, CO_2, CAPC, dioxinas y furanos	Agua de lavado de gases con partículas. Agua de enfriamiento indirecto de equipos con residuos de grasas y aceites de máquinas	Escoria de BOF, material perdido en operación, polvos gruesos y lodos de tratamiento de gas de BOF, polvos finos y lodos de tratamiento de gas de BOF, polvos capturados (dioxinas y furanos), cascajo de refractario de BOF dañado En las escorias puede haber óxidos y sales de elementos diversos como Si, Al Ca, Mn, P, S entre otros. En los polvos capturados y escorias puede haber restos de contaminantes emitidos	CO_2, Pb, dioxinas y furanos

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
			a la atmosfera, particularmente de dioxinas, furanos	
Metalurgia secundaria (desgasado)	Venteo con H_2, O_2, N_2, CO_2, Ar, polvos	Agua de desecho de generación de vacío	Escoria de metalurgia secundaria.	CO_2
Colada		Agua de desecho de la colada continua con óxidos de metales, aceites	escoria de colada continua, residuos de colada continua	
Pretratamiento de chatarra	Venteo de gases con CO_2, CO, CH_2O dioxinas, furanos, clorobencenos, BPC, CAPC (Si la chatarra está sucia con pinturas, plásticos, lubricantes, grasas etc.)	Escorrentías del patio de chatarra con grasas, aceites, polvos, restos de materiales presentes en ellas.		CO_2, CH_2O, dioxinas, furanos, BPC, 1,2 dicloro benceno, 1,4 dicloro benceno, clorobenceno
Elaboración de oxígeno vía Horno de Arco Eléctrico (EAF)	Venteo de EAF con polvos, Hg, Pb, Cr, Zn, Cd, Cu, HF, HCl, SO_2, NOx, CO, COT, benceno, cloro bencenos (MCB, 1,2 y 1,4 DCB), CAPC, BPC, dioxinas y furanos	Aguas de lavado de gases, probablemente con contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera	Escorias de EAF, polvos recolectados, cascajo de ladrillos refractarios dañados. En estos residuos sólidos puede haber restos de contaminantes emitidos a la atmosfera, particularmente dioxinas y furanos	Pb, Cd, Cr, Hg, CO_2, dioxinas y furanos, 1,2 dicloro benceno, 1,4 dicloro benceno, clorobenceno, BPC, benceno
Reducción directa del hierro	Partículas, CO_2			CO_2
Reducción del hierro durante la fusión (SR)	Gas de SR para reducción de Fe en la mena: CO, H_2, CO_2 Venteo de fundición Partículas, SO_2, NOx,		Escoria	CO_2
LAMINACIÓN EN CALIENTE				
Rectificación y acondicionamiento del material de entrada	Vapores corrosivos de desbarbado con partículas, CO, NOx Polvos de desbaste	Aguas de lavado de piezas con residuos sólidos como los descritos en el cuadro de la derecha Aguas de lavado de gases con partículas	Polvos de desbarbado con óxidos de hierro y otros metales según la aleación Polvos de desbaste	
Recalentamient	Venteo de horno			CO_2

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
o y tratamientos térmicos	con NOx, SOx, CO, CO_2,			
Descascarillado	FeO, Fe_3O_4, HC	Agua residual de descascarillado con aceites	Lodos aceitosos de descascarillado	
Laminado en caliente	Polvos y partículas, emisiones fugitivas de vapores del aceite de lubricación	Aguas residuales con sólidos, aceites, hidráulicos y lubricantes, otros HC (DQO), Cu, Zn, Cd, Al, Pb, Cr, Cr^{+6}, Mn, Fe, Ni, Hg y cloro libre	Polvos capturados (óxidos de Fe y otros metales), recortes, piezas rechazadas, escombros, cascarilla de laminación, lodos de taller de rodillos. Aceites y grasas de lubricación de equipos y maquinas (en operación)	Cd, Pb, Cr, Ni, Hg
LAMINACIÓN EN FRIO				
Tren de decapado con HCl	Venteo de la regeneración de HCl con polvos, SO_2, NOx, CO, CO_2, HCl, Cl_2 Venteo de tanques de decapado con HCl	Agua de decapado (ácida)	Lodos de decapado	CO_2
Tren de decapado con H_2SO_4	Gas residual, gases de decapado con H_2SO_4, gas residual de la regeneración de H_2SO_4 con SO_2 y H_2SO_4	Aguas residuales ácidas y con aceite	$FeSO_4.7H_2O$, H_2SO_4, lodos aglutinados, residuos contaminados con aceites, recortes de metal	
Tren de decapado con HNO_3 y HF	Gas residual con HF, NOx, SO_2	Agua residual ácida		
Laminación en frío	Aire residual con polvos, HC, aceites formado nieblas	Agua de refrigeración, residuales del proceso,	Residuos contaminados de aceites	
Trenes reversibles de laminación en frío	Aire residual con HC, aceites formando nieblas	Agua residual	Lodos, filtros de aceite	
Recocido por lotes	Gas residual con SO_2, NOx, H_2, N_2, CO_2, CH_4	Agua de refrigeración Agua de desecho aceitosa		CO_2, CH_4
Recocido continuo	Gas de horno con SO_2, NOx, H_2, N_2,		Lodos aglutinados	CO_2, CH_4

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	CO_2, CH_4			
Templado por laminación	Aire residual, emisiones fugitivas de aceite	Aguas residuales	Residuos de aceites, lodos aglutinados	
Acabado			Residuos con aceite, chatarra	
Taller de rodillos	Gas residual con polvos, Cr	Emulsión residual (aceites)	Lodos de desbaste, material de desbaste, residuos aceitosos, polvo de granallado	Cr
FUNDICIÓN DE HIERRO Y ACERO				
Mezclado y molido de materiales para moldes	Durante la operación: partículas			
Preparación de arenas	Durante la operación: partículas, HCN, H_2S, NH_3, benceno, CAPC			H2S, HCN, benceno
Preparación de corazones y moldes	Durante la operación: benceno, CAPC, NH_3, HCN			benceno
Secado	Gases de combustión			
Curado de corazones y moldes	Durante el curado: benceno, CAPC, NH_3, HCN			Benceno, HCN
Preparación de la carga (pre tratamiento piro metalúrgico de chatarra sucia)	Polvos, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn etc. NOx, SO_2, CO, dioxinas y furanos		Cenizas con residuos orgánicos y metales pesados	Ni, Cd, Pb, As, Cr, dioxinas y furanos
Fundición (varios tipos de hornos usados)	Cubilote: CO_2, CO, SO_2, NOx, partículas de CaO, FeO, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg, SiO_2, MnO, dioxinas, furanos, COVs, CAPC Arco eléctrico: CO2, CO, NOx, partículas, Ni, Cd, Pb, As, Cr, COVs, dioxinas y furanos Inducción: óxidos de metales, COVs, CAPC, Ni, Cd, Pb, As, Cr,	Aguas de lavadores de gases con metales pesados, partículas.		Ni, Cd, Pb, As, Cr, Hg, dioxinas, furanos, CO_2,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	dioxinas y furanos Reverbero: CO, CO_2, NOx, dioxinas, furanos, HCl, HF, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg, COVs			
Vaciado y enfriado	Polvos, gases con CO, HCN, NH_3, benceno, CAPC. Vapores de negros de fundición con Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn		Negros de fundición con metales como Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn	Ni, Cd, Pb, As, Cr, benceno
Desmolde, pulido y eliminación de sobrantes	Del molde COVs, CO, HCN, NH_3, Vapores de Fe y otros metales como Cr, Zn, Mo, Ti Pulido: partículas Eliminación de sobrantes: partículas, gases de soldadura (ver más adelante)		Eliminación de sobrantes: rebabas, virutas, residuos de corte	HCN, Cr
OTRAS OPERACIONES REALIZADAS EN SIDERÚRGICAS, FUNDICIONES Y TRABAJO CON METALES				
Cortes de metales	CO, CO_2, NOx y partículas suspendidas de carbono y sílice, otros polvos, humos de metales como Fe, As, Pb, Cd, Zn, Al, Cr, Mn, Mb, Hg, Ni, Ti, entre otros, ozono, virutas, (pueden variar según el combustible usado)	Agua de corte, lavado y/o refrigeración con residuos de metales como los emitidos a la atmosfera , sobrantes, rebabas, grasas	sobrantes y rebabas	As, Pb, Cd, Cr, Hg, Ni, CO_2
Soldadura	CO_2, CO, NOx, O_3, humos metálicos con Cd, Cr, Mn, Zn, Hg, Ni, Ti, V, Pb, Mb,	Agua de, lavado y/o refrigeración con residuos de metales como los emitidos a la atmosfera ,		As, Pb, Cd, Cr, Hg, Ni, CO_2

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	Al, Fe, Sn, Be e In partículas de carbono, SiO_2 y en ocasiones de asbestos, F^-, Ar, He, acroleína	sobrantes, rebabas, grasas		
Tratamientos térmicos (de mejora)	Desengrasado con solventes: COVs de glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas Venteo de hornos de tratamiento con partículas, CO, CO_2, NOx, SOx, benceno, CAPC, amoniaco, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg, HCN, dioxinas y furanos		Solventes usados como los mencionados con grasas y virutas	benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol CO_2, benceno, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Hg, HCN, dioxinas y furanos
Tratamientos termoquímicos (de mejora)	De la limpieza mecánica se emiten partículas Desengrasado con solventes: COVs de glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. Gases residuales en general: con partículas, CO, CO_2, NOx, SOx, benceno, CAPC, amoniaco, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Fe, Zn, Hg, HCN, dioxinas, furanos. Además en la	Aguas de apagado con sales y metales pesados similares a los emitidos a la atmósfera		benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno y fenol CO_2, benceno, Ni, Cd, Pb, As, Cr, Hg, HCN, dioxinas y furanos

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	cementación hay H_2, HC, CN. En la nitruración NH_3, H_2, CO			
ALUMINIO PRIMARIO				
Secado y molienda de bauxita	Partículas de bauxita	Agua de los lavadores y/o ciclones húmedos de gases que pueden tener contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera	Polvos colectados	
Cámara de sedimentación del efluente de digestores		Agua recuperada del lodo rojo	Lodo rojo ($NaAl_2OH$ y otros óxidos metálicos).	
Calcinación y calentamiento para producir Al_2O_3	Partículas, fluoruros	Agua de los lavadores y/o ciclones húmedos de gases que pueden tener contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera	Polvos colectados	
Cocción de ánodos	Partículas, compuestos de flúor, alquitranes, CAPC	Agua de enfriamiento Agua de los lavadores y/o ciclones húmedos de gases que pueden tener contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera	Restos de ánodos (pre cocidos). Polvos colectados	
Celdas electrolíticas	HF, CF_4, C_2F_6, CAPC, NOx, CO, alquitranes, SO_2, COS, partículas de alúmina y criolita, CO_2, compuestos de metales, dioxinas y furanos (con electrodos de grafito)	Agua de enfriamiento y refrigeración. Agua de los lavadores y/o ciclones húmedos de gases que pueden tener sulfatos, fluoruros, CAPC y otros contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera	Residuos de revestimiento de crisoles compuesto de carbono, material refractario, residuos del baño, restos de fluoruros y cianuros. La parte residual de carbono puede producir lixiviados alcalinos y emitir NH_3 y PH_3 si se humedece	CO_2, dioxinas, furanos, fluorocarbonos (CF_4, C_2F_6), cianuros
Refinado y desgasado	Ar, N_2, H_2, Cl_2 (si se usa en exceso)		Escoria abundante en Al, con residuos de otros metales	
Colada	Venteo de gases		Escorias superficiales, virutas	

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
ALUMINIO SECUNDARIO				
Pre tratamiento de chatarra	Venteo de gases con CO_2, CO, CH_2O dioxinas, furanos, clorobencenos, BPC, CAPC (Si la chatarra está sucia con pinturas, plásticos, lubricantes, grasas etc.)	Escorrentías del patio de chatarra con grasas, aceites, polvos, restos de materiales presentes en ellas.		CO_2, CH_2O, dioxinas, furanos, BPC, 1,2 dicloro benceno, 1,4 dicloro benceno, clorobenceno
Secado de virutas, fusión en horno rotatorio, de reverbero, en solera en pendiente (varían las cantidades)	Partículas, SO_2, NOx, HF, HCl, cloruros, dioxinas y furanos, COVs (puede variar según el combustible usado)	Agua de enfriamiento Agua de lluvia con contaminantes arrastrados como aceites, partículas etc. Agua de lavado de gases con contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera	Revestimientos dañados de hornos, escorias salinas y superficiales que pueden contener oxidos de metales (Al, Ca y Mg), sulfatos, cloruros y nitratos, dioxinas y furanos y al procesarse pueden generar emisiones a la atmosfera de PH_3, CH_4, H_2, con humedad generan vapores de NH_3 Filtros usados. Polvos recuperados, con contaminantes similares a los emitidos a la atmósfera	Dioxinas y furanos, CH_4,
Fusión en horno de inducción	Partículas, HF, HCl, cloruros, dioxinas y furanos, (puede variar según el combustible usado)			
FABRICACIÓN DE MAQUINARIA Y EQUIPO PARA DIVERSOS USOS INDUSTRIALES Y PARA USO AGRÍCOLA Y DE GANADERÍA				
Pulido	Polvos y partículas suspendidas			
Segundas operaciones y maquinado	polvos	Residuos líquidos de aceites y grasas y agua con virutas de metal	Rebabas, virutas Aceites lubricantes gastados (al menos de algunas máquinas)	
Pintado	Polvos, aerosoles, vapores de solventes (benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y		Residuos de pinturas que incluyen solventes y pigmentos	benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y fenol compuestos de Cd, Cr, Pb

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	cetonas.) Pigmentos a base de compuestos de metales de Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Se, Mo, Ti, Ba, Al, Fe			
SERVICIOS AUXILIARES				
Tanques de almacenamiento de insumos	En casos de ciertos insumos hay COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Vehículos de carga y transporte usados	Gases de combustión. Dioxinas y furanos	Fugas, líquidos de frenos		CO_2[9], dioxinas y furanos
Almacén temporal de residuos peligrosos	No debe de haber emisiones a la atmósfera (o al menos deben de poderlas controlar)	No debe de haber emisiones al agua	Residuos peligrosos según el tipo de instalación (p.e. balastras, transformadores con BPC, SF_6, material impregnado con solventes, lubricantes contenedores de insumos etc.)	Varía
Planta desmineralizadora de agua			Lodos de desmineralizado (sales, metales pesados, otras impurezas)	
PTAR	CH_4, N_2O, CO_2	Descargas de agua tratada (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, DQO, CN partículas)	Lodos de tratamiento (con contaminantes similares a los encontrados en el agua)	CH_4, N_2O, CO_2 As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, CN^-
Calderas y equipos de[9] combustión	Gases de combustión según el combustible usado[9], dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.	Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos
Planta auxiliar de energía eléctrica[9]	Gases de combustión según el combustible usado. SF_6, , dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4,	Equipo eléctrico de desecho (BPC[10]) Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	SF_6[10], BPC[10] CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
		morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.		anilina[13], dioxinas y furanos
Mantenimiento[11]	Gases de combustión[9], de soldadura (CO_2, CO, NOx, O_3, humos metálicos que pueden incluir metales como Cd, Cr, Mn, Zn, Hg, Ni, Ti, V, Pb, Mb, Al, Fe, Sn, Be e In, partículas de C. SiO2, asbestos. F^-, Ar, He acroleína)	Aguas de desecho (DQO, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, partículas. Otros contaminantes según el caso)	Residuos de materias primas, insumos, productos, subproductos, (varía mucho según el caso) grasas, aceites, dioxinas y furanos) Material contaminado con diversas sustancias. Escorias de fundición con metales pesados Equipos contaminados de diversa índole (BPC, lubricantes, etc.)	CO_2, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, dioxinas y furanos, BPC (entre otros según aplique)
Servicios generales		Aguas municipales (DQO)	Residuos sólidos municipales	
Sistemas de gases	CO_2, N_2, Ar, H_2, O_2	Ver motores de compresores y bombas	Ver motores de compresores y bombas	CO_2
Sistemas de refrigeración	Emisiones fugitivas de refrigerantes (hidrocarburos varios, NH_3, CFC, HCFC, HFO, N_2O[19])	Ver motores de compresores	Ver motores de compresores	CFC-11, 12, 13,113, 114, 115 HCFC-22,123, 124, 141b, 142b, 225ca, 225cb, N_2O[19]
Sistema contra incendios	Gases de combustión de motores de bombas	Fugas, derrames de agua contra incendio con aceites, grasas	Lubricantes de motores, líquidos de baterías	
Torres de enfriamiento (de agua)	COVs (en algunos casos)	Fugas y purgas de agua de enfriamiento con contaminantes e insumos usados	Lodos filtrados (Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, hidracina[13], anilina[13], DQO)	Anilina[13], hidracina[13]
Motores de compresores y bombas	Gases de combustión según el combustible utilizado[9]	Fugas de aceites, lubricantes, refrigerantes	Aceites lubricantes e hidráulicos gastados (RP)	CO_2[9]

Notas generales.

1. El impacto ambiental de los que los contaminantes mostrados aquí, se obtuvo a partir de las referencias utilizadas como fuente de información. En la descripción del proceso se dan mayores detalles sobre el proceso y el impacto que genera. Si el lector desea más información, puede consultar las referencias.
2. La información aquí mostrada es representativa del sector y no exhaustiva, ya no se pudo obtener la información de (absolutamente) todos los procesos, variaciones, sistemas de control de emisiones, productos, tecnologías, técnicas ni contaminantes generados por todo el universo de industrias del sector metalúrgico, así como tampoco lo hacen las referencias que sirvieron de fuente a este documento (y ellas así lo aclaran también). Tampoco sustituye a la información que cada empresa, planta o unidad productiva tenga sobre sí mismo, solo pretende ayudar a disminuir los errores de llenado de la COA y

aumentar la calidad de la información vertida en ella.

3. Los contaminantes presentados en esta tabla se pueden emitir en cantidades variables según las características particulares del proceso y sistemas de control de emisiones instalados, en el resumen de los procesos del sector metalúrgico tratados en este documento se dan más detalles.
4. Los contaminantes mostrados aquí son generados por el proceso y operaciones conexas en operación normal, los contaminantes generados por equipos de combustión en donde los gases de combustión no tocan al proceso y solo dependen del tipo de combustible usado (principalmente al menos) se muestran en el recuadro siguiente.
5. Para aquellos establecimientos que por alguna razón o mejora hayan eliminado la emisión de un contaminante importante (como uno en la lista RETC), se sugiere que incluyan la información de la mejora y hagan algún comentario al respecto en el programa de reporte de la COA.
6. Por lo general, los lodos de tratamiento de aguas de un proceso, contienen los contaminantes encontrados en las descargas de agua de éste. Si se mencionan como residuos peligrosos es para resaltar alguna característica importante.
7. En instalaciones que manejan sustancias como hidrocarburos, solventes o alguna otra sustancia volátil, es muy probable que haya emisiones fugitivas de algún tipo y en algún grado, dependiendo de las características de dichos fluidos, condiciones de operación y particularidades de la planta o unidad de proceso. (por ejemplo en plantas de coque siderúrgico).
8. Para equipos de combustión en donde los gases generados no entren en contacto directo con las corrientes y materiales del proceso, el siguiente recuadro muestra la especiación de contaminantes presentes. Para la estimación de gases de efecto invernadero, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión del IPCC, en el anexo I de esta guía (y publicaciones oficiales del IPCC). Para otros contaminantes se pueden usar otras fuentes, como el AP-42 sección I y III.
9. Los BPC están prohibidos en México, actualmente muchas empresas ya los han sustituido. El SF_6 se usa en equipos de alto voltaje principalmente como dieléctrico, no todas las instalaciones lo contienen.
10. El servicio de mantenimiento puede generar además, los contaminantes propios de la industria a la que pertenezca.
11. La epiclorhidrina tiene múltiples usos en la industria, principalmente en el sector químico, para el metalúrgico puede encontrarse principalmente como aditivo (estabilizante) en solventes clorados o mezclas de ellos, usados para el desengrase previo a tratamientos térmicos.
12. La hidracina, usada como agente anti corrosión (en agua de calderas por ejemplo), ha sido sustituida en muchas empresas por algún derivado menos contaminante. El uso de anilina también ha disminuido por la misma razón, todavía no hay certeza de que su uso haya sido erradicado totalmente.
13. Las partículas emitidas en muchos procesos de extracción minera, de concentración de minerales y de obtención de metal metálico contienen metales pesados. El mercurio puede no estar asociado a las partículas en procesos en donde éste se vaporiza.
14. Algunas empresas del sector metalúrgico pudieran utilizar sistemas de refrigeración para apoyar a sus procesos productivos.
15. Uno de los gases que pueden liberarse de la mina misma es el metano.
16. Como ya se ha mencionado antes, algunas empresas de este sector cuentan entre sus unidades de proceso con tratamientos superficiales químicos y/o electroquímicos, los cuales están incluidos en la guía del sector químico.
17. En la descripción general de los procesos del sector, se incluye una lista extensiva de contaminantes emitidos a la atmósfera por el sector minero de metales proporcionado por la USEPA a partir del reporte y análisis de datos de muchos sitios mineros en los Estados Unidos de América. (USEPA, 1995b) Esta lista es muy grande para ponerse en esta tabla, las sustancias RETC incluidas en ellas son las mostradas aquí. El resto de la información se puede consultar en la sección mencionada del presente documento o directamente en la fuente. También es probable que alguna de las sustancias listadas por la USEPA actualmente se hayan sustituido por alguna otra y que en México se utilice algún sustituto por alguna razón, además de que puedan existir sustancias adicionales, en todo caso, el personal técnico de cada sitio podrá dar detalles al respecto.
18. El N_2O puede ser utilizado en la industria en general como fluido refrigerante, pero también como agente de detección de fugas en recintos bajo presión de vacío o presurizados, como reactivo para la síntesis química (generalmente de compuestos orgánicos), como agente de criogénico de productos alimenticios, envasado de los mismos, como gas de anestesia médica y propelente de aerosoles.

Recuadro 84. Especiación de Contaminantes emitidos por el uso de diferentes combustibles. Con información de (USEPA, 2005) y (ATSDR, 2007)

Combustible	Estado de agregación	Contaminantes generados
Carbón	Sólido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acetileno, etano, m-xileno, p-xileno, hexano, propano, propeno, acetileno, n-butano, buteno, isobutano, n-pentano, isopentano, metilciclopentano, **benceno**, tolueno, etilbenceno, o-xileno), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Carbón en suspensión	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (parafinas C7-C16, **metano**, etano, n-pentano**), arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo pesado	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acroleína[1], **metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo ligero	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona)
Diesel	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**formaldehido**, n-butano, hexano, n-pentano, isobutano, isómeros de pentano, isómeros de hexano, isómeros de heptano, isómeros de octano, propano y heptano) **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Gas de horno de coque	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, etano, etileno, propeno, acetileno, **benceno**)
Gas natural	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, n-butano, isómeros de pentano, **formaldehido**, n-pentano, propano, **benceno**, tolueno, ciclohexano, isómeros de hexano)
Gas de refinería	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (n-butano, etano, propano, n-butano, propeno, **formaldehido**, **metano**, isobutano)

1.- La acroleína se puede generar en procesos de combustión diversos (ATSDR, 2007).
2.- Las especies resaltadas en letras "negritas" son RETC.
3.- El término "NOx" se emplea para denominar todos los compuestos formados por reacción del oxígeno (O_2) con el nitrógeno (N_2). Entre ellos se encuentran el NO, NO_2, N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 y N_2O_5, pero sólo el bióxido de nitrógeno (NO_2) y óxido nitroso (N_2O), están incluidos en el listado RETC. Las emisiones de NOx provenientes de la combustión son principalmente en forma de NO y NO_2 (Calveras, 2006). Sin embargo la proporción entre ellos varía ampliamente entre 3 y 25% de NO_2; como regla general, se supone que el 3% de los NOx emitidos de calderas corresponde a NO_2 (INE-SEMARNAT, 2005), o bien que el 5% en procesos de combustión (USEPA, 2008b).

Cuando en el texto se haga la referencia "gases de combustión que dependen del combustible utilizado", la composición de estos se puede consultar aquí.

ÁREAS DE OPORTUNIDAD PARA EL DESEMPEÑO AMBIENTAL DEL SECTOR METALÚRGICO

A partir del conocimiento de los procesos productivos llevados a cabo en este sector industrial y del esfuerzo (investigación, desarrollo, organización, inversión etc.) de mejorar el desempeño productivo y ambiental de este sector industrial. La Unión Europea ha desarrollado una serie de Mejores Técnicas Disponibles (MTD) para mejorar las áreas de oportunidad existentes publicadas en los "Documentos de Referencia para las Mejores Técnicas Disponibles, conocidos como "BREF" para diversos sectores industriales (según su clasificación).

La colección de MTD presentadas no son exhaustivas (por la extensión del sector, avance continuo de la tecnología, etc.) y es posible (o probable) que el experto y/o industrial esté familiarizado con ellas e incluso, tenga un conocimiento más profundo de ellas y/o de MTD adicionales y/o de aquellas de las anteriores que puede aplicar en su sitio y el costo/beneficio concreto que éstas representan. Esta parte del presente documento no pretende ofender, aburrir o señalar a nadie, solo contribuir a que la COA sea un instrumento más confiable para hacer un inventario de emisiones al medio ambiente y para mejorar el desempeño ambiental general y productivo de

paso de la industria. A continuación se presenta un resumen de las que aplican a los procesos descritos en este documento.

METALURGIA FÉRREA (INDUSTRIA DEL HIERRO Y ACERO)

La industria del hierro y el acero es utiliza intensamente energía y materias primas. Más de la mitad de la materia que entra a sus instalaciones sale como gases de desecho, residuos sólidos y subproductos. Las emisiones que más impacto tienen son las atmosféricas, siendo esta la mayor área de oportunidad de desempeño ambiental.

El uso eficiente de energía es un aspecto en el que el sector metalúrgico ha realizado esfuerzos apreciables, al menos en años recientes, aunque debido a la gran cantidad de energía usada, todavía es un área de oportunidad que ayuda a reducir los costos y a disminuir el impacto ambiental. Algunos procesos son más susceptibles de mejoras que otros.

La tasa de reciclo y reúso de desechos sólidos se ha incrementado mucho en los últimos años, lo que ha ayudado de manera importante a reducir su impacto ambiental aunque todavía se tiene que lidiar con grandes cantidades de desechos que van a tratamiento o a un vertedero.

Las emisiones al agua pueden representar un impacto importante cuando se tienen efluentes de agua de proceso que estuvo en contacto con los materiales y cuando se tienen sistemas de lavado de gases de salida. El agua de enfriamiento puede llegar a contaminarse de grasas, aceites y lubricantes en algunos casos y las pérdidas por evaporación llegan a ser notables para ciertos procesos muy intensivos en energía.

De las instalaciones encontradas en una instalación siderometalúrgica, las plantas de sinterizado son aquellas que producen mas contaminantes. A pesar de que se han realizado muchos esfuerzos para reducirlas, la contribución de emisiones contaminantes (principalmente al aire) de este sector es todavía considerable, sobre todo en países muy industrializados y para un número de contaminantes de interés también de mucho interés, como los metales pesados, dioxinas y furanos.

Para poder aprovechar las oportunidades de mejora, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles, obtenidas a partir del conocimiento de los procesos productivos propios del sector que se espera sean de utilidad, al menos como punto de partida para la industria del hierro y acero que ha sido, es y será parte fundamental del desarrollo de México y el mundo.

MTD para plantas de sinterizado

El sinterizado, como producto de aglomeración de materiales, representa la mayor parte de la carga del alto horno. El aspecto ambiental más importante es la emisión de gases de desecho del tren de sinterizado, que contiene un amplio intervalo de contaminantes como polvos, metales pesados, SO_2, HCl, HF, CAPC, BPC, dioxinas y

furanos y otros compuestos organoclorados, por lo que la mayor parte de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación están enfocadas a esta área de oportunidad de desempeño ambiental, principalmente polvos, dioxinas y furanos. Las MTD son las siguientes, aplicables a plantas nuevas y existentes:

1. Reducir la cantidad de polvos emitidos mediante la aplicación de sistemas de control de emisiones como:
    - Precipitación electrostática avanzada (de electrodo móvil, de pulsos, de operación de alto voltaje),
    - Precipitación electrostática más un filtro de telas,
    - Ciclones con lavador húmedo de alta presión.

2. Recirculación de gases de desecho, si la calidad del sinterizado y la productividad no se ven afectadas de forma importante mediante:
    - Recirculación de parte del gas de desecho proveniente del tren de sinterizado,
    - Recirculación seccionada de gases de desecho.

3. Reducir las emisiones de dioxinas y furanos mediante:
    - Recirculación de gases de desecho,
    - Tratamiento de los gases de salida del tren de sinterizado,
    - Uso de lavadores húmedos,
    - Filtros de tela con adición de polvo de coque de lignito (se ha llegado a reducciones mayores al 98% de la concentración de dioxinas y furanos).

4. Minimizar las emisiones de metales pesados mediante:
    - Uso de lavadores húmedos para remover cloruros de metales solubles, especialmente $PbCl_2$ (eficiencia mayor al 90%), o uso de un filtro de bolsas con adición de cal,
    - No reciclar (al proceso) los polvos colectados en el último campo del precipitador electrostático y disponer de ellos de forma segura (vertedero con membrana geotérmica impermeable o tratamiento de lixiviados), posiblemente después de la extracción con agua con subsecuente precipitación de metales pesados para disminuir la cantidad del desecho.

5. Minimizar la cantidad de desechos sólidos mediante:
    - Reciclado de subproductos que contengan hierro y carbón, tomando en cuenta el contenido de aceites de cada subproducto (menos del 0.1%),
    - De forma general y en orden de prioridad se debe procurar reducir la generación de desechos sólidos, reciclar de forma selectiva los sólidos generados, si no es posible el reúso interno, se debe de buscar un reúso externo, si no se puede reúsar algún desecho, se debe hacer la disposición adecuada de cada residuo.

6. Disminuir el contenido de hidrocarburos de la alimentación de la planta de sinterizado y evitar el uso de la antracita como combustible.

7. Recuperar el calor sensible del gas de enfriamiento del sinterizado y si es posible del gas de desecho de la reja o parrilla de sinterizado. La recuperación de energía de la recirculación de gases de desecho es una opción que hay que tomar en cuenta también.

8. Minimizar la emisión de SO_2 mediante:
    - La disminución del contenido de azufre de las materias primas como el coque y la mena de hierro,
    - La disminución del consumo de coque,
    - Con sistemas de desulfuración húmeda de gases de desecho (dado el alto costo de estos sistemas, solo se recomienda aplicarlos cuando sean necesarios para cumplir con los estándares ambientales).

9. Minimizar las emisiones de NOx mediante:
    - Recirculación de gases de desecho,
    - Uso de sistemas de eliminación de NOx como el de carbón activado regenerativo, reducción catalítica selectiva (dado el alto costo de estos sistemas, solo se recomienda aplicarlos cuando sean necesarios para cumplir con los estándares ambientales).

10. Las emisiones de contaminantes en el agua (sin contar la de enfriamiento) solo son relevantes cuando se usa agua de enjuague o cuando se tienen sistemas de lavado de gases de desecho. En estos casos, el efluente de agua debe de ser tratado con precipitación de metales pesados, neutralización y filtros de arena. El efluente del tratamiento del tratamiento anterior, se debe de evaluar el contenido de sales y de ser necesario, tomar medidas al respecto. El agua de enfriamiento puede reciclarse.

MTD para plantas de pelletizado

La peletización es otro proceso de aglomeración de materiales que contienen hierro. Mientras que el sinterizado siempre se produce en siderúrgicas por varias razones, los pellets en muchas ocasiones son producidos en el sitio de la mina o incluso por compañías independientes. Para todos los casos, las emisiones al aire son la principal área de oportunidad de desempeño ambiental de este tipo de plantas. Las MTD para mejorar en estas áreas de oportunidad son las siguientes, aplicables a plantas nuevas y existentes:

1. Remoción eficiente de polvos, SO_2, HCl y HF del gas del gas de desecho del tren de formación y endurecimiento (de los pellets) mediante:
    - Lavadores,

- Desulfuración semi seca y eliminación de polvos subsecuente con absorbedores de gas en suspensión (GSA) o cualquier otro dispositivo con una eficiencia igual o mayor.

2. Las emisiones de contaminantes en descargas de agua de lavado de gases se pueden reducir mediante un sistema cerrado de agua que incluya precipitación de metales, neutralización y filtrado con arena.

3. Reducción en la generación de NOx (y otros contaminantes, además de bajar costos etc.) mediante un diseño de planta optimizado para recuperar calor sensible del tren de producción. Los cambios y mejoras se hacen siempre de forma individual para cada planta ya que cada una presenta condiciones, retos y oportunidades diferentes, por lo que la reducción de NOx puede variar en cada caso.

4. Minimización de los NOx mediante dispositivos de control de emisiones como la reducción catalítica selectiva (SCR). (dado el alto costo de estos sistemas, solo se recomienda aplicarlos cuando sean necesarios para cumplir con los estándares ambientales).

5. Minimización de los desechos sólidos y subproductos mediante el uso y/o reciclo efectivo de ellos, disposición controlada y adecuada de aquellos que no se puedan reusar o reciclar.

MTD para las plantas de coquizado

El coque es necesario en esta industria como agente reductor principal en los altos hornos. Para estas plantas, las emisiones de contaminantes al aire también son las más significativas y la principal área de oportunidad de desempeño ambiental. Una buena parte de éstas, son fugitivas desde un número relativamente grande de fuentes como bridas, válvulas, puertas de hornos, en operaciones de carga, apagado, empujado de coque, en los patios, en la zona de hornos, en la planta de tratamiento de gas de coque entre otras. El principal punto de emisión de contaminantes al aire, es el gas de desecho de los sistemas de calentamiento del horno de coque.

Las emisiones de SO_2 pueden ser de particular interés ya que el gas de coque es una fuente importante de energía, muchas veces en la misma planta.

Otra área de oportunidad importante en estas plantas es la disposición y tratamiento de las aguas de desecho, ya que la concentración y variedad de contaminantes presentes en ellas puede tener un impacto ambiental considerable.

Por último, seguir mejorando el ahorro y uso eficiente de enérgica con la correspondiente disminución general de la emisión de contaminantes y de costos es otra área de oportunidad que siempre está presente. Una operación suave y sin

perturbaciones, así como un mantenimiento adecuado de los hornos es esencial para este fin y queda solo en el personal de cada sitio el aplicarlo.

Las MTD para mejorar en estas áreas de oportunidad en plantas nuevas y existentes de coque son las siguientes:

1. En general:
   - Mantenimiento efectivo y extensivo a las cámaras de los hornos de coque, puertas y sellos, tuberías, agujeros de carga y otros equipos aledaños, llevado a cabo por personal específicamente entrenado, equipado y dirigido para tal fin,
   - Limpieza de puertas, sellos, agujeros de carga y tuberías después del manejo de material. Mantener un flujo constante de gas en los hornos de coque.

2. Durante la carga (con carros):
   - Realizarla sin generar humos y polvos desde un punto de vista integral (que el balance general de polvos generados sea el menor posible, no solo en un área) o carga secuencial con doble tubería de ascensión o con tubería "jumper", considerando a todos los gases y partículas dentro del tratamiento de gases. Si los gases son extraídos y tratados fuera del horno de coque, entonces la carga debe de hacerse acorde con este método. El tratamiento debe de consistir en una evacuación eficiente, subsecuente combustión y eliminación de partículas presentes en los gases de combustión con filtros de tela.

3. Durante el coquizado:
   - Mantener una operación suave, sin perturbaciones y sin cambios o fluctuaciones fuertes de temperatura,
   - Utilizar puertas amortiguadas con resortes y con sello flexible o con borde afilado (solo en hornos iguales o menores a 5m de alto con buen mantenimiento),
   - Tuberías de ascensión impermeabilizadas,
   - Sellar los agujeros de carga con una suspensión de arcilla o algún otro material adecuado,
   - Nivelar las puertas equipadas con paquete de sellado.

4. En el encendido:
   - Utilizar gas de horno de coque desulfurado,
   - Evitar las fugas y filtraciones entre la cámara del horno y la de calentamiento mediante una operación adecuada,
   - Reparar todas las fugas y filtraciones entre la cámara del horno y la de calentamiento,
   - Incorporar técnicas de bajos NOx en la construcción de baterías nuevas (como la combustión por etapas, dimensiones adecuadas),

- Minimización de los NOx mediante dispositivos de control de emisiones como la reducción catalítica selectiva (SCR). (dado el alto costo de estos sistemas, solo se recomienda aplicarlos cuando sean necesarios para cumplir con los estándares ambientales).

5. Extracción del coque hacia afuera:
   - Realizarla con una máquina de transferencia con campana integrada y con conexión a un sistema de tratamiento de gases que conste de un filtro de tela y carro con un solo punto de apagado.

6. Apagado:
   - Evitar usar el agua de proceso con alta carga orgánica en el apagado húmedo,
   - Para el apagado en seco con recuperación de calor sensible y remoción de polvos de la carga, manejo y tamizado, utilizar un filtro de tela. Procurar tener un uso o aplicación la energía que se puede recuperar.

7. Desulfuración (eliminación del H_2S) del gas de (horno) de coque:
   - Implementar sistemas de absorción,
   - Implementar sistemas de desulfuración oxidantes.

8. Operación sin emisiones fugitivas en la planta de tratamiento de gas de coque:
   - Reducir el número de posibles fuentes de emisiones fugitivas como bridas, soldando las conexiones de tubería siempre que sea posible,
   - Usar bombas de bajas emisiones (de una colada, operadas magnéticamente),
   - Evitar las emisiones de válvulas en tanques de almacenamiento mediante la conexión de la salida de la válvula al sistema colector de gases de la planta (o algún otro sistema que los colecte para quemarlos posteriormente).

9. Pretratamiento del agua de desecho:
   - Lavado eficiente con NH_3, usando álcalis,
   - Remoción de alquitranes.

10. Tratamiento de aguas de desecho:
    - Incluir etapas de nitrificación y des nitrificación.

MTD para los altos hornos

Actualmente, el alto horno sigue siendo, pro mucho, el proceso más importante para generar arrabio partiendo de materiales con hierro. Debido al alto consumo de agentes reductores (coque y carbón principalmente), se consume la mayor parte de la energía usada en la elaboración de productos de hierro y acero.

En esta unidad, el área de oportunidad desempeño ambiental más importante son las emisiones a la atmósfera, seguida del consumo de energía aunque el tratamiento de

efluentes de agua, sobre todo de lavadores de gases y manejo de residuos sólidos también se toman en cuenta. Para los altos hornos, las MTD disponibles para mejorar en los aspectos anteriores son las siguientes:

1. Captura y recuperación de gas de alto horno.

2. Inyección directa de agentes reductores (por ejemplo, la inyección de 180kg de carbón por tonelada de carbón pulverizado ya se hace aunque es posible una tasa mayor).

3. Recuperación de energía de la parte superior del alto horno cuando sea posible.

4. En las estufas calientes, reducir emisiones de polvos y NOx con ajustes particulares y buena operación, además de ahorro de energía (si el diseño lo permite).

5. Usar revestimientos (refractarios) libres de alquitrán en los canales (runners) del alto horno.

6. Implementar un sistema de eliminación de partículas eficiente para el tratamiento del gas de alto horno. Remover las partículas gruesas preferentemente mediante técnicas de separación en seco (como un deflector) y procurar reutilizarlas. Las partículas finas se pueden remover mediante lavadores, precipitadores electrostáticos o alguna otra técnica de eficiencia igual o mayor.

7. Eliminación de polvos en la zona de vertido (hoyos de vertido, canales, desnatadores o canales de salida de escoria, puntos de carga de los carros torpedo) mediante la captura de los polvos (cubrir los puntos de emisión antes mencionados) y la purificación mediante filtros de tela y precipitadores electrostáticos. Es importante la eficiencia de la captura de los humos. La supresión de humos usando nitrógeno es una opción si el diseño de la zona de vertido del alto horno lo permite.

8. En el sistema de tratamiento del agua de los lavadores de gas de alto horno:
   - Reutilizar el agua tanto como se pueda,
   - Incluir unidades de coagulación/floculación sedimentación de sólidos suspendidos, entregando efluentes con menos de 20mg/L para promedio anual y hasta 50mg/L de valor alto en un día,
   - Incluir hidrociclones para los lodos con el reúso de partículas gruesas si es que la distribución de tamaño de partículas permite una separación razonable.

9. Minimizar las emisiones del tratamiento de la escoria y la escoria enviada a un vertedero mediante un tratamiento de granulación si el mercado lo permite y con sistema de condensación de humos si hay problemas de olor. Si trata en fosa, reducir lo más que se pueda el uso de agua para enfriar la escoria.

10. Minimizar la generación de residuos sólidos y subproductos mediante la aplicación de principios básicos como la reducción de la generación de éstos, reusar o reciclarlos una vez producidos (especialmente los polvos gruesos del tratamiento de gas de alto horno y de la zona de vertido de éste), reúso completo de la escoria (por ejemplo en cementeras o para construir caminos), disposición controlada de desechos que no se puedan reusar o reciclar (como la fracción fina del lodo generado en el tratamiento de gas de alto horno, escombros).

MTD para la aceración a partir del horno básico de oxígeno y colada

El objetivo de la aceración con oxígeno, las impurezas presentes en el arrabio producido en el alto horno se eliminan mediante un proceso de oxidación. Esta vía incluye el pre tratamiento del arrabio, la oxidación en el BOF, metalurgia secundaria y colada continua o en lingotes.

Las principales áreas de oportunidad de desempeño ambiental son las emisiones al aire desde varios puntos (como se describió en el proceso) y la generación de desechos sólidos y subproductos (también descritos anteriormente). Adicionalmente, la generación de corrientes líquidas con contaminantes en lavadores de gases y el uso eficiente de energía y recuperación de ésta también se consideran. Para esta vía de aceración, las MTD son las siguientes:

1. Abatimiento de partículas generadas en el pre tratamiento del metal caliente (incluida la transferencia, desulfuración y des escoriado) mediante:
   - Evacuación eficiente,
   - Purificación subsecuente mediante precipitadores electrostáticos y filtros de tela.

2. Recuperación de gas de BOF y eliminación primaria de partículas mediante:
   - Combustión suprimida y precipitador electrostático en seco o lavadores (para plantas existentes).

   Nota: No en todos los casos se puede o vale la pena colectarlo y usarlo como combustible, para tales circunstancias, se colecta y se quema en combustión suprimida o completa, según el manejo local de energía).

3. Eliminación secundaria de partículas mediante:
   - Evacuación eficiente durante la carga y el vertido del contenido con la purificación subsecuente usando filtros de tela y precipitadores electrostáticos o alguna otra técnica con igual o mejor eficiencia,
   - Supresión de los humos durante el manejo del metal caliente, des escoriado y metalurgia secundaria inyectando gas inerte,
   - Reciclar hasta donde se pueda las partículas recolectadas (nótese el alto contenido en Zn en ellas). Tapar el agujero de la lanza durante el soplado de O_2.

4. Minimización de las emisiones de agua de la eliminación, base húmeda, primaria de partículas del gas de BOF mediante agua de las siguientes formas:
    - Limpieza en seco de partículas (si se tiene el espacio necesario),
    - Reciclar el agua de lavado tanto como sea posible (inyección de CO_2 en el caso de combustión suprimida).

5. Reducir las emisiones de contaminantes en el agua de enfriamiento directo en las máquinas de colada continua mediante:
    - Reciclado del agua de proceso y de enfriamiento tanto como sea posible,
    - Incluir en el tratamiento una etapa de coagulación y sedimentación de sólidos suspendidos,
    - Remover aceites usando tanques de separación de aceites o algún otro dispositivo igual o más efectivo.

6. Reducir la cantidad de los desechos sólidos mediante
    - Reducir la generación de éstos mediante una operación eficiente,
    - Reciclado y reúso efectivo de los desechos o subproductos, especialmente la escoria y partículas gruesas y finas del tratamiento del gas de BOF,
    - Disposición adecuada de los desechos sólidos que no se pueden reutilizar o reciclar.

MTD para la aceración a partir del horno de arco eléctrico y colada

La fundición directa de materiales que son ricos en hierro, principalmente chatarra, normalmente se hace en hornos de arco eléctrico utilizando una cantidad considerable de energía eléctrica y generando un amplio intervalo de contaminantes que salen a la atmósfera y residuos sólidos como polvos y escorias. Las emisiones a la atmósfera son probablemente la principal área de oportunidad de desempeño ambiental importante ya que contienen cloro bencenos, BPC, dioxinas, furanos, óxido de hierro y metales pesados, los desechos sólidos y el uso eficiente de energía son también áreas de oportunidad que se atienden en las MTD descritas a continuación para esta vía de aceración, para plantas nuevas o existentes.

1. Captura y recolección de polvos mediante:
    - Extracción directa de gases de desecho (2do o 4to agujero) y campanas,
    - Campanas o “casas de perro”,
    - Evacuación total del edificio.

2. Eliminación de polvos de la corriente de gases de desecho mediante la aplicación de sistemas de filtros de tela bien diseñados. La eliminación de partículas y polvos va de la mano con la eliminación de metales pesados a excepción de aquellos que van como vapores o gases como el mercurio.

3. Minimización de las emisiones de compuestos organoclorados, particularmente de dioxinas y furanos mediante un sistema apropiado de poscombustión dentro

del sistema de captura de gases de desecho o en una cámara de combustión separada con un apagado posterior para evitar la síntesis de novo y/o con inyección de polvo de lignito en el ducto antes de los filtros de tela.

4. Precalentamiento de la chatarra y recuperación de calor sensible de los gases de salida (hacerlo junto con la MTD del punto anterior). Se puede ahorrar de 60 a 100kWh/ton de chatarra aunque hay que evaluar en cada caso que tanto se incrementa la emisión de contaminantes y decidir hasta que punto conviene hacerlo.

5. Minimización de desechos sólidos y subproductos mediante la aplicación, en orden descendente de prioridad:
   - Reducir la generación de estos desechos mediante una buena operación y control,
   - Reciclar las escorias del EAF y polvos recolectados hasta donde sea posible en cada caso. Si los polvos contienen más de 20% de Zn se pueden usar en la industria de metales no ferrosos,
   - Los polvos filtrados de lotes de acero de alta aleación pueden tratarse para recuperar metales,
   - Para los desechos que no se puedan reciclar o reutilizar, se debe hacer lo posible por minimizar su generación y disponer de ellos adecuadamente.

6. Respecto a las emisiones de contaminantes en descargas de agua:
   - Sistema de agua de enfriamiento de ciclo cerrado para atender al horno y dispositivos aledaños,
   - Incluir en el tratamiento del agua etapas de precipitación y sedimentación de sólidos suspendidos,
   - Remoción de aceites en tanques de separación (de aceite) o algún otro dispositivo igualmente efectivo.

MTD para la laminación en caliente

Después de que el material ha sido elaborado, la laminación en caliente es el siguiente proceso para modificar las propiedades metalúrgicas del metal al comprimirlo en caliente (105 a 1300ºC) con rodillos movidos por motores. El tren de laminación recibe como materia prima lingotes colados, planchones, billets (o palanquillas), tochos y perfiles en bruto, según el producto final que se quiera hacer y estos en forma general son planos o alargados.

Los trenes de laminación en caliente normalmente incluyen etapas como el acondicionamiento de la materia prima que incluye el desbarbado y/o desbaste, recalentamiento hasta la temperatura de laminación, descascarillado, laminación y acabado (corte). En la industria, estas instalaciones se clasifican según el tipo de producto que entregan y por su diseño en: laminadoras de planchón, de billets o palanquillas, de bandas en caliente, de chapa, de redondos y pletinas, estructurales y seccionales y laminadoras de tubos.

Las principales áreas de oportunidad de desempeño ambiental en estas instalaciones, que también pueden formar parte de las llamadas siderúrgicas integradas son las emisiones de contaminantes a la atmósfera, particularmente de NOx y SOx de los hornos, el consumo de energía, las emisiones de polvos (generalmente fugitivas de manejo, operaciones mecánicas, hornos), las descargas de agua con aceites emulsificados y sólidos y los residuos sólidos aceitosos.

Para mejorar en dichas áreas de oportunidad, se cuenta con las siguientes MTD para diferentes etapas de la laminación en caliente.

1. En el almacenamiento y durante la manipulación de materias primas e insumos:
    - Atención pronta y adecuada de fugas y derrames, incluir fosas de seguridad y sistemas de desagüe,
    - Separación de mezclas de aceite y agua, con reutilización del aceite recuperado y tratar el agua separada en la PTAR.

2. Durante el desbarbado mecánico:
    - Instalaciones adecuadas para llevar a cabo la operación, equipados con filtros de tela,
    - Si no se pueden usar los filtros de tela (en lugares muy húmedos), entonces usar precipitadores electrostáticos.
    - Recolección independiente de cascarillas y virutas generadas.

3. Desbaste:
    - Equipar el área con cabinas que cuenten con campanas de extracción y filtros de tela.

4. En todos los procesos de rectificado superficial:
    - Tratar y reutilizar el agua utilizada, al menos con sistemas de separación de sólidos,
    - Reciclaje interno de las cascarillas y virutas generadas y recolectadas. Es posible que se puedan vender a algún consumidor (si no se pueden reciclar o si conviene más).

5. Hornos de tratamiento térmico y de recalentado:
    - **Diseño óptimo** de los hornos (Incorporar una zona de recuperación de material, con sección de precalentamiento adecuada para la recuperación de energía, con quemadores radiantes en el techo para producir menos NOx, recirculación de gases, bien aislados y con materiales resistentes, durables, de preferencia con baja masa térmica, no usar fibras cerámicas o materiales que pueden afectar a la salud humana (materiales prohibidos o regulados), minimizar los huecos de las puertas usando cortinas refractarias aislantes para cuando éstas deban estar abiertas, medidas de compensación de marcas de deslizamiento o la desviación de guías, evitar las marcas de deslizamiento y usar una temperatura menor.

- **Operación:** Evitar turbulencias y cambios bruscos en la operación (disminuye NOx, cascarillas, consumo de combustible), minimizar el exceso de aire (sin generar CO excesivamente, disminuye NOx), utilizar un espectrómetro de gases ayuda a mantener un control fino del proceso, cerrar las puertas de los hornos en los paros momentáneos de producción entre otros).
- Selección del combustible, preferentemente con bajos niveles de azufre, de ser posible, desulfurarlo, sobre todo en el caso de usar combustibles propios como el gas de coque, de alto horno, de BOF etc. Utilizar procesos automatizados de control de hornos para optimizar las condiciones de encendido y operación.
- Recuperación de energía del gas de desecho para precalentar el material de alimentación, en quemadores de recuperación o regenerativos y/o en refrigeración por evaporación (si se necesita vapor).
- Usar quemadores de bajos NOx de segunda generación.
- Sistemas de reducción catalítica selectiva y reducción catalítica no selectiva para controlar la emisión de NOx en los gases de salida (algunos países y empresas consideran que todavía no hay suficiente información sobre estos sistemas como para considerarlos MTDs).
- Reducir la pérdida de calor de producto en proceso minimizando el tiempo de almacenamiento y aislándolos térmicamente durante el almacenado o espera (Con cajas de conservación de calor o cubiertas aislantes).
- Optimizar la logística de la planta para maximizar la carga en caliente, directa o laminación directa (según los esquemas de producción y calidad del producto).
- Para instalaciones nuevas, instalar sistemas de moldeo de precisión y de láminas siempre y cuando sea posible.

6. Durante el decapado, el control adecuado del material para reducir el consumo de energía y agua, además de reducir el correspondiente efluente de desecho.

7. Durante el transporte del material laminado se pueden reducir las pérdidas de energía mediante cajas de bobinas u hornos de recuperación
8. En el tren de acabado, los atomizadores de agua deben de estar instalados junto con un sistema de tratamiento residual que pueda separar los sólidos arrastrados para reutilizarlos.

9. En el aplanado y la soldadura se deben instalar campanas de extracción de humos y vapores y filtros de tela para eliminar los polvos colectados.

10. Si se usan sistemas de refrigeración (enfriamiento), debe de haber sistemas independientes con circuito cerrado de agua.

11. En la planta de tratamiento de aguas residuales (con cascarillas y aceites) se debe implementar un circuito cerrado capaz de una recirculación o reciclo de agua de más del 95% con etapas de pozos de cascarillas, sedimentadores,

ciclones, filtros, separación de aceites, etc. (hay muchas formas y combinaciones posibles) para reducir la emisión de sólidos, aceites y metales pesados. Recuperar y reciclar al proceso la cascarilla y virutas. Los lodos aceitosos se deben deshidratar para aprovecharlos térmicamente o desecharlos adecuadamente.

12. Para evitar las emisiones fugitivas de hidrocarburos en general:
    - Inspección y mantenimiento prevenido de cierres, juntas, bombas, tuberías, bridas etc.,
    - Uso de cojinetes y juntas de diseño de bajas emisiones, instalación de indicadores de fugas en líneas de aceite lubricante,
    - Recolección y tratamiento del agua contaminada en diversos puntos del proceso para la separación del aceite y reutilización del mismo (como combustible en alto horno por ejemplo). Tratamiento posterior del agua separada con usarse de nuevo (ultrafiltración o evaporación al vacío).

13. En los talleres de laminación en caliente:
    - Usar desengrasantes con base acuosa siempre que sea posible y técnicamente aceptable sin sacrificar la calidad de la limpieza necesaria,
    - Si se usan disolventes orgánicos, preferir los no clorados,
    - La grasa retirada de los muñones de los rodillos y muelas de desbaste debe de ser eliminada adecuadamente (por ejemplo, mediante incineración),
    - El lodo de desbaste debe de tratarse primero con separadores magnéticos para recuperar las partículas metálicas y reciclarlas al proceso,
    - Disposición adecuada de los residuos de minerales de las muelas de desbaste y muelas gastadas (generalmente en vertederos),
    - Tratamiento del agua de enfriamiento y emulsiones usadas en el corte para recuperar el aceite. Los lodos se deben deshidratar para disponer de ellos o usarlos como combustible (de ser factible y técnicamente apropiado),
    - Reciclaje de las virutas al proceso de aceración (alto horno, EAF, BOF etc.).

MTD para la laminación en frio

Los trenes de laminación en frio se encargan de modificar (para mejorar) las propiedades de los productos planos (bandas, placas, chapa) laminados en caliente mediante la compresión mecánica en rodillos sin calentamiento previo de la pieza. Las etapas y naturaleza de éstas dependen del producto final a obtener y de la materia prima, que generalmente se entrega con las cualidades necesarias (mínimas) para cada caso.

Para productos de acero de baja aleación y al carbón generalmente se incluyen etapas como el decapado con ácidos, reducción mecánica de grosos, regeneración de la estructura cristalina (tratamiento térmico por lo general), laminación de temple (o de efecto superficial) para afinar las propiedades de la superficie (rugosidad, brillo etc.) y el acabado. Para aceros de alta aleación (como el inoxidable) se adicionan etapas como el recocido y decapado en caliente de las banas, laminación en frio

(2da vez), recocido y decapado de brillo, laminación de efecto superficial y acabado.

Las principales áreas de oportunidad de desempeño ambiental del laminado en frio (también parte de las siderúrgicas integradas) son los residuos ácidos y las aguas de desecho, los vapores del desengrasado, la generación de nieblas ácidas y de aceites, polvos de operaciones mecánicas, los NOx del decapado de mezcla de ácidos y los gases de combustión de los hornos de los tratamientos térmicos. Para mejorar en esas áreas de oportunidad se tienen las siguientes MTDs:

1. En el enderezado de la pieza se pueden usar cortinas de agua, seguidas del tratamiento del agua residual para separar y reciclar los sólidos. Usar sistemas de extracción con tratamiento posterior con filtros de tela y reciclaje de los polvos al proceso productivo.

2. En el decapado con ácidos debe reducirse el consumo de ácidos y la generación de residuos mediante el buen manejo, manipulación, almacenamiento etc. para evitar de la corrosión del metal. Implementar una etapa de “pre decapado” mecánico en una unidad cerrada, con sistema de extracción y filtros de tela para disminuir la necesidad de uso de ácido posteriormente.

   Si es posible implementar una etapa de decapado electrolítico previo. Hacer la operación en instalaciones óptimas y adecuadas que incluyan rociadores y sistemas de agitado si se hace por inmersión, para el caso de usar HCl, H_2SO_4, o mezclas con HNO_3 realizar la operación en equipo totalmente cerrado con campanas de extracción, además utilizar lavadores con H_2O_2 o urea si se usan mezclas de ácidos.

   Si se usan mezclas de ácidos, suprimir la generación de NOx agregando H_2O_2 o urea al baño de decapado o no añadir a la mezcla HNO_3. Utilizar sistemas de filtrado y recirculación de solución en los baños de decapado. Implementar sistemas de recuperación de ácido como los de electrodiálisis, intercambio iónico, tostado de rocío, evaporación (según aplique y convenga más) para regenerar el baño. Si se genera algún subproducto útil aprovecharlo (de ser factible).

3. En el calentamiento de ácidos utilizar sistemas indirectos (intercambiadores de calor) o si debe producirse el vapor primero, en combustión sumergida y no utilizar inyección directa de vapor.

4. Para reducir la generación de agua residual, implementar sistemas de lavado en cascada con reúso interno del caudal sobrante y ajustar el sistema de regeneración y lavado de los ácidos usados.

5. En el tratamiento de aguas incluir etapas de neutralización, floculación y precipitación cuando no se pueda evitar la purga ácida del sistema.

6. En los sistemas de emulsión, evitar las emisiones fugitivas de hidrocarburos

mediante la inspección y mantenimiento de bridas, juntas, tuberías etc. En lo posible, limpiar y reutilizar la emulsión par prolongar su vida útil y tratar la emulsión gastada (de desecho) para reducir el contenido de aceite (mediante ultrafiltración, separación electrolítica etc.).

7. En la laminación y revenido implementar sistemas de extracción y sistemas de tratamiento del aire extraído con eliminadores de nieblas.

8. En el desengrase utilizar un circuito cerrado con limpieza y reutilización de la solución. La filtración con membrana y con métodos mecánicos son generalmente adecuados. El tratamiento de la solución desengrasante de desecho mediante la separación electrolítica de la emulsión o ultrafiltración para reducir el contenido de aceite y luego reutilizar la fracción recuperada de aceite, con el tratamiento posterior de la fase acuosa (neutralización al menos) antes de desecharla. Utilizar sistemas de extracción de vapores durante la operación.

9. En hornos de recocido, utilizar quemadores de bajos NOx, precalentar el aire de combustión con quemadores regenerativos o de recuperación o precalentar el material a recocer con el gas de desecho.

10. Realizar el aplanado y soldadura en instalaciones provistas de campanas de extracción y filtros de tela.

11. Contar con sistemas de enfriamiento independientes con circuitos cerrados de agua.

12. En los talleres de laminación en frio aplican las mismas MTD vistas que para los talleres de laminación en caliente.

13. Reciclar todos los desechos sólidos metálicos al proceso metalúrgico de elaboración de hierro y acero (alto horno, BOF, EAF etc.).

METALURGIA NO FÉRREA (INDUSTRIA DEL ALUMINIO)

La industria metalúrgica de metales no ferrosos incluye a más de 42 metales distintos mas las ferroaleaciones, el carbono y el grafito que se utilizan en una gran cantidad de aplicaciones en la industria metalúrgica, química, de construcción, transporte y producción y distribución de energía.

Los metales no ferrosos se producen a partir de materiales primarios y secundarios, igual que el hierro. Actualmente el reciclaje constituye una fuente importante de estos materiales ya que los metales (el hierro incluido) no pierden sus propiedades a pesar de que se les recicle una y otra vez. (Eso no impide hacer productos de mala calidad pero eso es otro tema). En metales como el aluminio, el reciclaje es una fuente más importante que las materias primas primarias, lo que ayuda mucho a eliminar las emisiones al medio ambiente generadas al procesarlo y a reducir el consumo de energía necesario.

El Aluminio es un metal que se procesa y maneja desde hace poco tiempo en la civilización humana, se empezó a fundir hace aproximadamente un siglo, actualmente tiene gran importancia debido a sus propiedades ya que es ligero, buen conductor de la electricidad y al estar expuesto a la atmosfera forma una capa de oxido en su superficie que lo protege de una mayor corrosión. Se utiliza principalmente en la industria metal mecánica (automotriz y aeronáutica sobre todo), de construcción, de envasado, sistemas de producción y distribución de electricidad, de electrodomésticos y agrícola. También se utiliza en la industria metalúrgica para obtener otros metales. La industria de este metal es la más reciente y la mayor de las correspondientes a metales no férreos.

Las áreas de oportunidad de desempeño ambiental son las emisiones a la atmósfera de contaminantes como fluoruros (HF), polvos, compuestos de metales pesados, SO_2, COS, CAPC, COVs, CO_2, fluorocarbonos, dioxinas, furanos, cloruros y HCl. Los residuos sólidos de bauxita, material refractario de desecho de crisoles consumidos, polvos de filtros y escorias salinas y el uso eficiente de energía. Para mejorar en las áreas anteriores, se tienen las siguientes MTDs.

MTD para la selección, operación adecuada y minimización de emisiones del proceso (aluminio primario)

Utilizar celdas pre cocidas (con electrodos pre cocidos) con alimentación central, sistema automático de múltiples puntos de alúmina se considera como la mejor opción en general. Además se debe de contar con:

- Control por computadora del proceso electrolítico, basado en bases de datos y el control de parámetros operativos de las celas para optimizar el uso de energía y reducir el número y duración de los efectos anódicos.
- Diseño de las celdas con campanas conectadas a sistemas de extracción de gases con filtros. La cubierta debe de ser resistente, cubrir adecuadamente a las celdas, operar con una velocidad de extracción adecuada. Además se debe de tener un sistema de enfriamiento cerrado para las puntas de los ánodos.
- La captura de gases debe de ser mayor al 99% (en operación a largo plazo). Minimizar el tiempo de apertura de las cubiertas para cambio de ánodos. Programar adecuadamente las intervenciones de mantenimiento
- Implementar métodos de limpieza efectivos en la producción de barras, destinados a recuperar fluoruros y carbón. En la misma área utilizar sistemas de extracción y filtración de gases.
- Si es necesario reducir las emisiones de SO_2, se puede recurrir a carbón con un contenido menor de azufre (si es factible técnicamente) o a un lavador de gases.
- Los gases evacuados de la etapa de fundición primaria deben de ser tratados para eliminar polvos, fluoruros y HF utilizando un lavador (eficiencia >99.8%

para fluoruros) con alúmina y un filtro de tela. La alúmina debe de usarse en las celdas electrolíticas.

- Si se cuenta con una unidad de ánodos en la planta, los gases de esta área deben de tratarse con un lavador de alúmina y con un filtro de tela. La alúmina se utiliza luego en las celdas electrolíticas. Los alquitranes residuales de la mezcla y formación del ánodo se tienen que tratar también (con un filtro de coque por ejemplo).

MTD para la selección, operación adecuada y minimización de emisiones del proceso (aluminio secundario)

Actualmente, el detalle de la configuración de una planta de aluminio secundario puede variar según el tipo de chatarra que se use como materia prima y la tecnología utilizada. En general se consideran como MTD el uso de horno de reverbero, rotatorio basculante, rotatorio, de inducción y horno “meltower” siempre y cuando se diseñen, equipen, operen, reciban mantenimiento efectivo y se carguen con la materia prima más adecuada para ellos. El siguiente recuadro resume los hornos considerados como MTD para producir aluminio secundario y da información básica sobre ellos.

Recuadro 85. Hornos considerados como MTD para la producción de aluminio secundario. Con información de (BREF, 2005)

Horno	Captura de vapores	Ventajas	Desventajas	Notas
De reverbero	Sistema semi cerrado	Gran capacidad de carga de metal	Es poco eficiente, restricciones en el tipo de alimentación	Puede utilizar sistemas de alimentación de carro cerrado
De reverbero con pozo lateral/pozo de carga	Sistema semi cerrado	El poso de carga permite una recuperación efectiva del material. Tiene un amplio intervalo de materiales de alimentación	LA eficiencia térmica es relativamente baja	Usa sistemas de alimentación de carro cerrado
rotatorio	Sistema semi cerrado	Prácticamente no tiene restricciones respecto a las condiciones o materiales de carga y tiene buena eficiencia térmica	Alto nivel de escoria salina	Extracción de vapores focalizada
Rotatorio basculante	Sistema semi cerrado	Efectivo para materiales de baja calidad. Puede tratar escorias superficiales. Buena eficiencia térmica	La capacidad de proceso es limitada	Consumo mínimo de fundente salino

Horno	Captura de vapores	Ventajas	Desventajas	Notas
De inducción	Abierta, con campana de extracción	No genera gases de combustión (al menos en sitio)	Trabaja generalmente chatarra limpia, tiene una capacidad relativamente baja	Muy útil en ciertas instalaciones
Meltower (horno de cuba)	Sistema semi cerrado	Precalentamiento de la carga		Para materiales limpios

Además se consideran las siguientes MTD:

- En lo posible, seleccionar el material adecuado según el tipo de horno que se tenga y enviar otros materiales a instalaciones con equipos adecuados. Evitar el uso de sal mientras sea posible o práctico hacerlo, recuperar la mayor cantidad de subproductos.
- Utilizar sistemas de cargas cerrados de ser posible (como los de carro de carga cerrado).
- Implementar cabinas, campanas y sistemas de extracción de humos y vapores para capturar las emisiones fugitivas (mientras se pueda hacer y sea práctico).
- Eliminar el aceite y otros compuestos orgánicos de las virutas mediante centrifugado, secado o algún otro método antes de la fusión de la chatarra si el horno no está diseñado o equipado para lidiar con esta carga y sus efectos.
- Implementar sistemas de poscombustión para eliminar compuestos orgánicos de los gases de desecho, como dioxinas y furanos.
- Inyección de carbón activado y/o cal para reducir la concentración de gases ácidos, compuestos orgánicos, dioxinas y furanos.
- Recuperación de calor (si es posible hacerlo).
- Uso de filtros de tela o de cerámica para capturar polvos.

Otras MTD para otras etapas en la producción de aluminio

- Para producir alúmina, el proceso Bayer se considera la mejor alternativa.
- En el refinado de aluminio (primario o secundario) el uso de mezclas de cloruro y Ar/N_2 o de fundente salino (AlF_3) son la opción recomendada.
- Utilizar atmosfera inerte y enfriado en bidón hermético o prensa para escorias en el tratamiento de éstas.
- Capturar y tratar los gases y vapores con filtros de tela, emanados de la etapa de retención y desgasado del metal caliente.
- Se tiene poca información sobre la formación de dioxinas y furanos durante el refinado y moldeo, cualquier investigación o experiencia que aporte información al respecto es muy valiosa.

ÁREAS DE ALMACENAMIENTO INDUSTRIAL

Estos lugares, son de gran relevancia en prácticamente todas las industrias, ya que siempre es necesario almacenar materias primas, insumos, reactivos, producto intermedio y producto final. Cada industria maneja materiales diferentes en cantidades diferentes, por lo tanto, sus almacenes tienen características y necesidades diferentes por lo que se tienen diferentes. Las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) que se pueden aplican, en general, a estas instalaciones para evitar accidentes, manejar adecuadamente los materiales y evitar emisiones de contaminantes en el área son las siguientes.

Implementar sistemas de almacenamiento de líquidos que cuente con cámaras o recintos impermeables y con capacidad para contener al menos el volumen del tanque mayor. Además de poder contener y manejar las fugas de los tanques y sistemas de suministro.

El ácido sulfúrico y otras sustancias reactivas deben almacenarse en tanques de doble pared o en cámaras químicamente resistentes a sus efectos de la misma capacidad. La bodega debe de contar con sistemas de detección de fugas y alarmas. Si existe riesgo de infiltración de agua y la naturaleza de la sustancia guardada exige que ésta no se infiltre, la bodega debe de ser impermeabilizada adecuadamente.

Los puntos de suministro se deben incluir en la bodega o almacén en un área especialmente diseñada para manejar derrames. Los gases desplazados se deben capturar y devolver los gases al vehículo de suministro para reducir los COVs. El uso de sistemas de cierre automático es una alternativa que se debe estudiar en cada caso.

Los materiales incompatibles (como oxidantes y sustancias orgánicas) se deben separar y de ser necesario, usar gases inertes en las zonas de almacenamiento.

Los sistemas de control y tratamiento de emisiones deben de ser capaces de manejar efluentes que contengan los insumos y materias primas almacenadas y usadas en el proceso.

Los equipos de transporte de insumos como cintas transportadoras y ductos se deben de situar por arriba del nivel del suelo para que las fugas se puedan detectar rápidamente y atenderse con de forma efectiva. Si se usan tuberías o sistemas de conducción subterráneos, se debe de tener bien identificado por donde pasan y marcarse en las áreas y usar métodos de excavación seguros cuando sea necesario hacer estas operaciones.

Utilizar depósitos y recipientes bien diseñados, construidos y robustos para almacenar gases a presión con sistemas de control adecuados para evitar rupturas y fugas. Monitorear las concentraciones de gases en zonas confinadas y cerca de los tanques de almacenamiento para detectar situaciones de riesgo y actuar en consecuencia.

De ser necesario, implementar sistemas herméticos de suministro, almacenamiento (como los silos) y distribución de materiales particulados. El uso de naves o edificios completamente cerrados es una alternativa para no tener que usar filtros especiales.

Los sólidos que no son susceptibles de generar partículas suspendidas en el aire y que son insolubles, se pueden almacenar en áreas herméticas con sistemas de desagüe y captura de éstas.

Las virutas y otros materiales aceites se deben almacenar en lugares cubiertos para evitar que los aceites contaminen el agua de lluvia o de alguna otra fuente.

Planificar el transporte de materias primas para minimizar el transporte de polvo hacia adentro de las instalaciones de producción. El agua de lluvia que arrastre los polvos depositados de este tipo se debe de recolectar y tratar antes de desecharse, de ser posible reciclar esta agua.

Contar con sistemas de lavado de las ruedas y carrocería de los vehículos de transporte de materiales según las condiciones particulares del sitio. La planeación de campañas de limpieza de carreteras es otra opción a considerar.

Adoptar sistemas de control de inventarios y de inspección de las instalaciones de almacenamiento para prevenir derrames y detectar fugas.

Implementar sistemas de muestreo y análisis para determinar la calidad de la materia prima y determinar el método de proceso (de ser posible) o al menos ajustar el existente. Estos sistemas deben de tener el mismo estándar de calidad que los correspondientes al manejo y almacenamiento de materiales.

Las áreas de almacenamiento para sustancias de carácter químico reductor, como el carbón, coque, virutas de madera deben de vigilarse para evitar incendios causados por la ignición espontánea de estos materiales.

EQUIPOS DE COMBUSTIÓN (PARA GENERACIÓN DE CALOR, VAPOR Y/O ELECTRICIDAD)

Dentro de la industria en general, la fuente de energía más utilizada son los equipos de combustión[1], los cuales usan algún tipo de combustible para generar energía térmica y/o energía eléctrica para poner en función los equipos y maquinaria necesaria para hacer funcionar los procesos productivos. De forma general, las áreas de oportunidad de desempeño ambiental para esta parte de la industria son en general:

1. Eficiencia y optimización general de la unidad o planta de combustión,
2. Emisiones a la atmósfera,
3. Emisiones al agua,
4. Desechos sólidos.

Para mejorar disminuir las emisiones de todo tipo, utilizar menos combustibles y aprovechar mejor la energía, la MTD general es tomar todas las medidas necesarias para que el proceso sea eficiente y seguro, éstas medidas dependen del tipo de combustible usado (sólido, líquido o gaseoso), la tecnología utilizada y las particularidades de la instalación.

Para reducir las emisiones a la atmósfera, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Cambio de combustible, por otros con menos impurezas (azufre, metales pesados, etc.).

2. Si es posible, usar combustibles gaseosos como primera opción o líquidos si la anterior no es práctica o factible, en vez de combustibles sólidos.

3. Modificaciones al proceso de combustión como el cambio de capacidad, de quemadores, a los interiores de los hornos, al sistema de aire y combustible (reciclo de gases de desecho, premezclado, molienda fina, gasificación, secado, uso de aditivos.

4. Uso de equipos de control de emisiones de partículas como precipitadores electrostáticos (secos, húmedos, de zona caliente, de zona fría), filtros de telas (de tipo interior-exterior y viceversa, con flujo de aire reversible, de pulso, de chorro, de distintos materiales como nomex, fibra de vidrio, teflón, rayón etc.) lavadores húmedos de tipo venturi, de lecho movible, combinados, entre otros.

5. Utilizar medidas primarias de desulfuración como absorbentes como CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ en el lecho fluidizado de combustión para combustibles sólidos.

6. Utilizar medidas secundarias de desulfuración como procesos regenerativos, húmedos (Wellman-Lord), secos (carbón activado), no regenerativos secos (inyección de absorbentes), semisecos (absorción mediante rociado-secado), húmedos (lavado con H_2O_2, álcalis, NH_3, NaOH, cal).

7. Para reducir la emisión de NOx las medidas primarias a aplicar son la reducción del exceso de aire, recirculación de gases de desecho, precalentamiento de aire reducido, instalar quemadores de bajos NOx, creación de zonas divididas de combustión (una con poco oxígeno y otra con exceso) inyección de combustible en etapas (requemado de combustible).

8. Para reducir la emisión de NOX, las medidas secundarias incluyen sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) y no selectiva (NSCR).

9. Para la reducción de emisiones de SOx y NOx al mismo tiempo existen alternativas como el uso de sistemas de absorción y regeneración (proceso con carbón activado, proceso NOXSO, proceso con CuO, proceso con ZnO, los dos últimos en desarrollo), procesos catalíticos gas/sólidos (SNOX, DESONOX,

SNRB, FGC, CFC entre otros), irradiación de haz de electrones, inyección de álcalis, lavadores húmedos con aditivos especiales (Fe^{+2}, EDTA, fósforo amarillo para SOx, ClO_2, O_3 para NOx/SOx, NaClO para Hg aunque el costo puede ser un impedimento).

10. Las técnicas de remoción de SOx y de control de partículas también ayudan a disminuir la emisión de metales a la atmósfera.

11. Utilizar filtros de carbón o coque para eliminar metales pesados como Cd, Hg y Pb de los gases de salida. Adsorbentes con azufre impregnado para vapores de Hg, filtros de selenio para Hg.

12. La limpieza del carbón a quemar ayuda a minimizar mucho las emisiones de Hg (y de otros contaminantes como SOX, cenizas.

13. Un nivel bajo de emisiones de hidrocarburos y CO se logra mediante un control adecuado del proceso de combustión. (temperatura de flama, tiempo de residencia, tasa aire/combustible, variabilidad en la calidad del combustible, cargas parciales, malfuncionamiento del quemador entre otras).

14. Para reducir la emisión de halógenos (HCl, HF) los sistemas de reducción de emisiones de partículas, SOx y NOx también sirven.

15. Además de una unidad o planta adecuadamente instalada, operada e integrada energéticamente para optimizar el uso del combustible y aprovechar la energía generada. Para reducir las emisiones de CO_2 en los gases de cola actualmente existen varias opciones que todavía no se aplican en grandes sitios de combustión y que podrían ser MTD en algún tiempo, como técnicas de absorción, criogénicas, separación por medio de membranas, técnica de Carnot, disposición de CO_2 subterránea o en el océano (captura, enriquecimiento, compresión, inyección o licuefacción etc.).

Para reducir las emisiones de contaminantes en descargas de agua, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Buen diseño de sistemas de drenaje, mediante gravedad tanto como sea posible.

2. Separar las corrientes de agua a tratar (agua de las unidades de desulfuración de los gases de desecho y otros sistemas húmedos de control de emisiones, de los circuitos de enfriamiento, efluentes de regeneración plantas de desmineralización, descargas de generadores de vapor de tambor, del ciclo de vapor-agua de manejo de cenizas y escorias, efluentes de limpieza y de conservación de calentadores, efluentes aceitosos de la eliminación de agua de combustóleos, área de transformadores, turbinas), agua de lluvia, de contraincendios colectada y agua de servicios sanitarios.

3. Implementar la combinación de técnicas como filtración, corrección y/o neutralización de pH, coagulación /floculación /precipitación, sedimentación/filtración/flotación, separación de agua/aceite, tratamientos biológicos que mejor responda a las características de los efluentes generados, también tomar en cuenta las necesidades del resto del proceso en el diseño (aunque muchas veces se pueden instalar PTAR diferentes para lidiar con corrientes muy cargadas o difíciles de tratar como las que pueden generarse en la industria química). El uso de un contratista externo para estas aguas es una opción siempre y cuando se haga adecuadamente.

4. Reutilizar y reciclar la mayor cantidad de agua posible para minimizar el consumo de este insumo, atendiendo a la calidad necesaria para cada etapa.

Para reducir la generación de desechos sólidos y manejarlos adecuadamente, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Algunos sólidos generados en la instalación (como materia orgánica colectada en la toma de agua de enfriamiento) puede usarse como combustible o se puede hacer composta para mejorar la calidad del suelo.

2. Los lodos de las unidades de desulfuración de gases de desecho posiblemente se puedan reutilizar como agentes en dicha unidad por su contenido en calcio o usarse en plantas de carbón para mejorar el comportamiento de las cenizas fundidas. Por el contenido de yeso en estos lodos, se pueden utilizar en la fabricación de cemento, siempre que no afecten su calidad. Los lodos que no sean adecuados para estos usos se desechan en vertedero.

3. Los lodos de tratamiento de aguas crudas, se pueden descarbonizar y usar para aplicaciones en donde el carbonato de calcio es útil (manejo de cenizas, desulfurar gases, fertilizantes).

4. Otros residuos de la desulfuración como el yeso y los sulfatos de amonio se pueden utilizar como ingredientes de fertilizantes, preferentemente como aditivos puntuales en donde son necesitados (no esparcir en forma no controlada). También se puede generar ácido sulfúrico o azufre. Otro uso es como relleno en minas. (valorar la presencia de metales pesados y otras impurezas para los usos posibles mencionados o algún otro que sea factible).

5. Los residuos de la remoción de cenizas de los gases de desecho y escorias de los fondos húmedos y secos de los hornos pueden usarse en la industria de minerales (cemento, concreto, construcción de caminos, mortero, ladrillos, bloques, pavimentado entre otros).

6. Las cenizas de lignito se usan como estabilizador libre de lixiviados mezclado con aguas de desecho para unidades de desulfuración, en operaciones de recuperación y recubrimiento de superficies y en la manufactura de cemento (con

cierta calidad), algunas plantas de combustión de lecho fluidizado la utilizan también.

La presencia de elementos radioactivos en minerales de carbón, es un asunto que puede impactar de manera negativa a la salud de los trabajadores más que al medio ambiente en general. En la actualidad, la conciencia de este hecho ha llevado a múltiples esfuerzos de las compañías que lo explotan para detectar la presencia de estos elementos incluso antes de la fase de explotación y a implementar medidas para proteger a los trabajadores y separarlos lo más posible para evitar que lleguen al equipo de combustión.

Nota 1: En estos equipos los gases de combustión no se ponen en contacto con los materiales del proceso y sus emisiones dependen principalmente del combustible utilizado (como calentadores, secadores indirectos, generadores de vapor, calderas, algunos tipos de hornos entre otros).

TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS SUPERFICIALES

La industria de recubrimientos mediante tratamientos químicos y electroquímicos es una parte del sector químico que está íntimamente relacionada con la industria metalúrgica, metalmecánica y de plásticos ya que muchos productos de metal y plástico requieren mejorar sus propiedades para poder integrarse a productos actuales (por ejemplo, carros). La descripción de las aéreas de oportunidad de desempeño ambiental y las MTD generales para estas actividades se ven en la guía de la industria química.

ANEXO IV

REGULACIÓN Y NORMAS APLICABLES

Como se ha podido observar. El sector metalúrgico es sumamente diverso en muchos sentidos (procesos productivos, importancia económica, impacto ambiental etc.), sin embargo, en México, las normas existentes para regularlo son pocas. En el recuadro siguiente se muestra el nombre de cada una, el campo de aplicación, los parámetros normados y las observaciones pertinentes de las normas que regulan la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Recuadro 86. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector metalúrgico para emisiones de contaminantes a la atmósfera

Norma	Campo de aplicación	Parámetros normados	Unidad	Observaciones
NOM-085-SEMARNAT-2011	Fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles	Partículas (PST)	mg/m^3	- Los LMP se establecen de acuerdo con la zona geográfica, la capacidad térmica y el tipo de combustible - La medición y análisis de las emisiones se realiza con la frecuencia y método indicado en la Tabla 6 de la norma - A 25°C, 760 mm de Hg, corregidos al 5% O_2 y base seca cuando se refieren en concentraciones
		Bióxido de azufre (SO_2)	ppm_V	
		Óxidos de nitrógeno (NO_x)		
		Monóxido de carbono (CO)	ppm_v	
		Densidad de humo	Número de mancha u opacidad	
NOM-043-SEMARNAT-1993	Emisión de partículas de fuentes fijas	Partículas	mg/m^3	- El LMP se define en función del flujo de gases y de la zona del país

En cuando a las emisiones al agua, el siguiente recuadro resume las normas aplicables al sector metalúrgico (y a todos los demás). Éstas se basan en el destino de la descarga y no en los contaminantes particulares presentes en ellas. El siguiente recuadro presenta las tres normas que aplican a estas descargas con: el nombre de la norma, el campo de aplicación, los parámetros normados y algunas observaciones pertinentes.

Recuadro 87. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector metalúrgico para emisiones de contaminantes al agua.

Norma	Campo de aplicación	Parámetro normado	Unidad	Observaciones
NOM-001-SEMARNAT-1996	Descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales	Temperatura	°C	-La frecuencia de muestreo depende de las horas/día que opera el proceso -El rango permisible de pH es de 5 a 10 unidades -Los LMP para contaminantes básicos, metales pesados y cianuros dependen del cuerpo receptor y del uso -Para descargas no municipales, las fechas límite de cumplimiento de la norma, la
		Potencial hidrógeno	pH	
		Grasas y aceites	mg/L	
		Materia flotante		
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Nitrógeno total		

Norma	Campo de aplicación	Parámetro normado	Unidad	Observaciones
		Fósforo total		presentación del programa para el control de la calidad de sus descargas y la periodicidad de análisis y reportes dependen de la carga contaminante expresada como DBO_5 o SST -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros totales	mg/L	
		Metales pesados*		
NOM-002-SEMARNAT-1996	Descargas de aguas residuales al alcantarilla-do	Temperatura	°C	- El rango permisible de pH es de 5.5 a 10 unidades y de temperatura 40°C -La frecuencia de muestreo depende de las horas/día del proceso -La autoridad competente podrá fijar condiciones particulares de descarga -Las fechas límite de cumplimiento de la norma dependen de la población -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Potencial hidrógeno	pH	
		Grasas y aceites	mg/L	
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Cianuro total		
		Metales pesados*		
NOM-003-SEMARNAT-1997	Aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público	Grasas y aceites	mg/L	-El LMP de los contaminantes patógenos y parasitarios, así como de los contaminantes básicos, con excepción de la materia flotante que debe estar ausente, dependen del tipo de reúso -Los LMP para metales pesados y cianuros corresponden a los establecidos para embalses naturales y artificiales con uso en riego agrícola (Tabla 3 de la NOM-001-SEMARNAT-1996) -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Materia flotante	mg/L	
		DBO_5	mg/L	
		S. suspendidos totales	mg/L	
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros	mg/L	
		Metales pesados*		

***** Metales pesados: Arsénico, cadmio, cobre, cromo (sólo hexavalente en la NOM-002), mercurio, níquel, plomo y zinc

En México, el organismo regulador, puede establecer para cada caso, los contaminantes o parámetros a monitorear, así como sus LMP para cada empresa o planta a pesar de los listados en las 3 normas anteriores.

El organismo regulador en caso de descargas en aguas y bienes nacionales es la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y para la transferencia al alcantarillado pueden ser organismos estatales o municipales. Los detalles de cómo se hace el llenado de cada reporte solicitado (excepto por el presente) se tratan en otros documentos emitidos por la SEMARNAT y autoridades locales.

ANEXO V

CONVERSIÓN DE UNIDADES

En los siguientes recuadros se presentan equivalencias de las unidades que aparecen en la Cédula de Operación Anual.

Recuadro 88. Equivalencia de unidades de masa que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Gramo	Miligramo	Kilogramo	Tonelada[2]	Libra
Gramo[1] (g)	1	1 000	0.001	10^{-6}	0.0022
Miligramo (mg)	0.001	1	10^{-6}	10^{-9}	0.0000022
Kilogramo (Kg)	1 000	1 000 000	1	0.001	2.2046
Tonelada[2] (ton)	1 000 000	1 000 000 000	1 000	1	2204.621
Libra (lb)	453.5927	453592	0.4536	0.000454	1

1) Otros múltiplos del gramo: Gigagramo = 10^9 g; Teragramo = 10^{12} g

2) Tonelada métrica

Recuadro 89. Equivalencia de unidades de volumen que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Litro	Metro cúbico	Pies cúbicos*	Galón*	Barril*
Litro (L)	1	0.001	0.0353	0.2642	0.0061
Metro cúbico (m^3)	1000	1	35.3147	264.1722	6.2898
Pies cúbicos* (ft^3)	28.3168	0.2830	1	7.4805	0.1781
Galón* (gal)	3.7854	0.0038	0.1337	1	0.0238
Barril* (brr)	158.9872	0.1590	5.6146	42	1

* Medidas de acuerdo al USCS (por sus siglas en ingles, *United States Customary System Units*)

Múltiplos:

Decámetro cúbico: $dam^3 = 10^3\ m^3$

Kilometro cúbico: $km^3 = 10^9\ m^3$

Miles de metros cúbicos: $Mm^3 = 10^3\ m^3$

Millones de metros cúbicos: $MMm^3 = 10^9\ m^3$

Miles de pies cúbicos (MPC) $= 10^3\ f^3$

Millones de pies cúbicos (MMPC) $= 10^6\ ft^3$

Miles de barriles (MB) $= 10^3$ brr

Millones de barriles (MMB) $= 10^6$ brr

Recuadro 90. Equivalencia de unidades de energía que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente			
	Joule	Mega joule	Kilowatt-hora	Megawatt-hora
Joule (J)	1	0.000001	$2.7778X10^{-7}$	$2.7778X10^{-10}$
Mega joule (MJ)	1 000 000	1	0.2778	0.0002778
Kilowatt-hora (KWh)	3 600 000	3.6	1	0.001
Megawatt-hora (MWh)	3 600	0.0036	1 000	1

Recuadro 91. Equivalencia de unidades de potencia que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente		
	Watt	Kilowatt	Megawatt
Watt (W)	1	0.001	0.000001
Kilowatt (KW)	1 000	1	0.001
Megawatt (MW)	1 000 000	1 000	1

Recuadro 92. Equivalencias de unidades utilizadas en la NOM-085-SEMARNAT 2011

Unidad o parámetro		=
MJ	Megajoule	10^6 J
GJ	Gigajoule	1 000 MJ
MJ	Megajoule	239 kcal
MJ	Megajoule	0,277 kWh
cal	Caloría	4,187 J
kWh	kilowatt hora	3,6 MJ
MJ/h	Megajoule/hora	948,4127 Btu
Btu	Unidad Térmica Británica	0,252 kcal
CC	Caballo caldera	35,3 MJ/h
CC	Caballo caldera	9,8055 kWh
Atm	Atmósfera (760 mmHg)	101 325 pascal (Pa)
lb/MBtu	libra por millón de Btu	429 g/GJ
1 ppm	de SO_2 (bióxido de azufre, a 25°C y 1 Atm)	2,62 mg/m^3
1 ppm	de NO_X (óxidos de nitrógeno, a 25°C y 1 Atm)	1,88 mg/m^3
1 ppm	de CO (monóxido de carbono, a 25°C y 1 Atm)	1,14 mg/m^3

ANEXO VI

MODELO SUGERIDO DE BITÁCORA DE RESIDUOS PELIGROSOS

El trámite de *Bitácoras de generación de residuos peligrosos* (SEMARNAT-07-027-A), es un trámite de conservación, es decir, aunque no se presenta en la SEMARNAT, el interesado debe de conservar la información en su poder conforme lo establece el artículo 75 del Reglamento de la LGPGIR. A continuación se presenta un ejemplo de bitácora, conforme lo establece el artículo 71 del Reglamento de la LGPGIR. El presente modelo es únicamente ilustrativo y no restrictivo.

Recuadro 93. Campos de la bitácora sugerida para residuos peligrosos

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

SUBSECRETARÍA DE GESTIÓN PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL

DIRECCIÓN GENERAL DE GESTIÓN INTEGRAL DE MATERIALES Y ACTIVIDADES RIESGOSAS

BITÁCORAS DE RESIDUOS PELIGROSOS

Generación												Almacena-miento temporal		Manejo		
Nombre del residuo peligroso	Cantidad generada (Ton)	Características de peligrosidad del residuo-Código de peligrosidad de los residuos (CPR)									Área o proceso de generación	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Fase de manejo siguiente a la salida del almacén	Prestador de servicio	
		C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M				Nombre, denominación o razón social	Número de autorización
Total		Nombre del responsable técnico de la bitácora														

Se debe considerar que la bitácora puede ser un documento manuscrito (siempre que la información sea legible) o electrónico. Además, la información contenida en la bitácora debe ser fidedigna y se asentará para cada entrada y salida del almacén temporal dentro del periodo comprendido de enero a diciembre de cada año.

ANEXO VII

LISTADO DE SUSTANCIAS SUJETAS A REPORTE DE COMPETENCIA FEDERAL PARA EL REGISTRO DE EMISIONES Y TRANSFERENCIA DE CONTAMINANTES SEGÚN LA NOM-165 SEMARNAT 2013

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	2 500	1 000
1,1,2,2-Tetracloroetano	79-34-5	5 000	1 000
1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoretano (CFC-113)	76-13-1	2 500	1 000
1,1,2-Tricloroetano	79-00-5	5 000	1 000
1,1-Dicloro-1-Fluoretano (HCFC-141b)	1717-00-6	5 000	1 000
1,2-Diclorobenceno	95-50-1	5 000	1 000
1,2-Dicloroetano	107-06-2	5 000	1 000
1,3-Dicloro-1,1,2,2,3-Pentafluropropano (HCFC-225cb)	507-55-1	2 500	1 000
1,4-Diclorobenceno	106-46-7	5 000	1 000
1-Cloro-1,1-Difluoretano (HCFC-142b)	75-68-3	5 000	1 000
2,2-Dicloro-1,1,1-Trifluoroetano (HCFC-123)	306-83-2	5 000	1 000
2,3,4,6-Tetraclorofenol	58-90-2	5 000	1 000
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	2 500	1 000
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	2 500	1 000
2,4-Dinitrotolueno	121-14-2	5 000	1 000
2-Cloro-1,1,2,2-Tetrafluoroetano (HCFC-124)	2837-89-0	5 000	1 000
2-Etoxietanol (Ter Monoetílico del Etilenglicol)	110-80-5	2 500	100
2-Nitropropano	79-46-9	2 500	100
3,3-Dicloro-1,1,1,2,2-Pentafluoropropano (HCFC-225ca)	422-56-0	2 500	1 000
4,6 Dinitro-O-cresol	534-52-1	2 500	100
4-Amino difenilo	92-67-1	2 500	1 000
4-Nitrodifenilo	92-93-3	2 500	1 000
9-Clorotrifluorometano (CFC-13)	75-72-9	5 000	1 000
Acetaldehído	75-07-0	2 500	100
Ácido 2,4 diclorofenoxiacético	94-75-7	2 500	100
Ácido sulfhídrico	7783-06-4	5 000	1 000
Acrilamida	79-06-1	2 500	100
Acrilonitrilo	107-13-1	2 500	100
Acroleína	107-02-8	2 500	100
Aldrin	309-00-2	50	100
Anilina	62-53-3	5 000	1 000
Arsénico	7440-38-2	5	1
Arsénico (compuestos)	S/C1	5	1
Asbesto	1332-21-4	5	1
Benceno	71-43-2	5 000	1 000
Bencidina	92-87-5	5 000	1 000
Beta-naftalina	91-59-8	50	100
Bifenilo	92-52-4	5 000	1 000
Bifenilos policlorados	1336-36-3	5	Cualquier cantidad

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
Bióxido de carbono	124-38-9	NA	100 000
Bióxido de nitrógeno	10102-44-0	NA	100 000
Bromoclorodifluorometano (Halón 1211)	353-59-3	5 000	1 000
Bromoformo	75-25-2	2 500	1 000
Bromotrifluorometano (Halón 1301)	75-63-8	5 000	1 000
Bromuro de Metilo	74-83-9	5 000	1 000
Butadieno (1,3 Butadieno)	106-99-0	5 000	100
Cadmio	7440-43-9	5	1
Cadmio (compuestos)	S/C2	5	1
Cianuro inorgánicos/orgánicos	57-12-5	5 000	100
Clordano	57-74-9	5	100
Clorobenceno (monoclorobenceno)	108-90-7	5 000	1 000
Clorodifluorometano (HCFC-22)	75-45-6	5 000	1 000
Cloroformo	67-66-3	5 000	1 000
Clorometano	74-87-3	5 000	1 000
Cloropentafluoroetano (CFC-115)	76-15-3	5 000	1 000
Cloruro de Metileno	75-09-2	5 000	1 000
Cloruro de Vinilo	75-01-4	5 000	1 000
Cromo (compuestos)	S/C3	5	1
DDT	50-29-3	5	100
Dibutilftalato	84-74-2	5 000	100
Diclorodifluorometano (CFC-12)	75-71-8	5 000	1 000
Diclorotetrafluoroetano (CFC-114)	76-14-2	5 000	1 000
Dieldrin	60-57-1	5	100
Dioxano (1,4 dioxano)	123-91-1	5 000	100
Dióxido de cloro	10049-04-4	5 000	100
Endosulfan	115-29-7	5	100
Endrin	72-02-8	5	100
Epiclorohidrina	106-89-8	5 000	1 000
Estireno (Fenil etileno)	100-42-5	5 000	1 000
Eter bis-cloro metílico	542-88-1	2 500	1 000
Fenol	108-95-2	5 000	1 000
Formaldehído	50-00-0	5 000	100
Heptacloro	76-44-8	5	100
Hexacloro-1,3-butadieno	87-68-3	2 500	1 000
Hexaclorobenceno	118-74-1	5	1 000
Hexaclorociclopentadieno	77-47-4	5 000	1 000
Hexacloroetano	67-72-1	5 000	1 000
Hexafluoruro de azufre	2551-62-4	5 000	Cualquier cantidad
Hidracina	302-01-2	5 000	100
Hidrobromofluorocarbonos (HBFC)	S/C7	100	1 000
Hidrofluorocarbonos	S/C8	100	1 000
Lindano (HCH)	58-89-9	5	100
Mercurio	7439-97-6	5	1
Mercurio (compuestos)	S/C4	5	1
Metano	74-82-8	NA	100 000
Metil paration	298-00-0	5	100
Metoxicloro	72-43-5	50	100

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
Mirex	2385-85-5	5	100
Níquel (compuestos)	S/C5	5	1
Nitrosodimetilamina	62-75-9	2 500	100
Óxido nitroso	10024-97-2	NA	100 000
Pentaclorofenol	87-86-5	2 500	1 000
Perfluorocarbonos	S/C9	100	1 000
Piridina	110-86-1	5 000	1 000
Plomo (compuestos)	S/C6	5	1
Tetracloruro de carbono	56-23-5	5 000	1 000
Toluen diisocianato	26471-62-5	5 000	1 000
Toxafeno	8001-35-2	5	100
Tricloro benceno	120-82-1	5 000	1 000
Tricloroetileno	79-01-6	5 000	1 000
Triclorofluoroetano (CFC-11)	75-69-4	5 000	1 000
Warfarina	81-81-2	5	100
Dioxinas	S/C10	Cualquier cantidad	Cualquier cantidad
Furanos	S/C11	Cualquier cantidad	Cualquier cantidad

Nota 1: Son 93 sustancias RETC del antiguo acuerdo, más el Ni, Cr y Pb que se incluían como compuestos de Ni, Cr y Pb, por lo que totalizan 96 más 104 nuevas sustancias RETC
Nota 2: Las siguientes 11 sustancias, presentes en el acuerdo secretarial, no lo están en la NOM-165 SEMARNAT 2013: 1,1,1-Tricloroetano, 1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoretano (CFC-113), 9-Clorotrifluorometano (CFC-13), Bromoclorodifluorometano (Halón 1211), Bromotrifluorometano (Halón 1301), Cloropentafluoroetano (CFC-115), Diclorodifluorometano (CFC-12), Diclorotetrafluoroetano (CFC-114), Hidrobromofluorocarbonos (HBFC), Tetracloruro de carbono, Triclorofluoroetano (CFC-11)
Nota 3: En el listado anterior de sustancias RETC, el HCN se incluia en los “cianuros”
Nota 4: En el listado anterior de sustancias RETC, el $K_2Cr_2O_7$ se incluía en “cromo y sus compuestos”
Nota 5: En el antiguo acuerdo las dioxinas y furanos están juntos en una sola categoría, ahora son dos
Nota 6: El cero “0” indica que se debe reportar desde cualquier cantidad

Bibliografía

AHMSA. 2010. *Proceso de produccion de acero.* s.l. : AHMSA, 2010.
—. 2012. *Video "como se hace el acero".* s.l. : AHMSA, 2012.
AIMMPE. 1986. *Minas Mexicanas.* México D.F. : American Institute of Mining, Metalurgical and Petroleum Enginners, 1986.
Angel, Miguel. 2004. *Aleaciones de Fe y C, Aceros y Fundiciones.* s.l. : Ciencia de materiales. 4to curso, 2004.
ARAP. 2010. *Principios para el uso responsable de los CFC, sustitutos y alternativas para aplicaciones industriales.* s.l. : EPA (USA), PNUMA (UN), METI (Japón) & The alliance for responsible atmospheric policy, 2010.
Ashby, Michael F. y Jones, & David R. H. 1992. *Engineering Materials 2 (with corrections ed).* Oxford : Pergamon Press, 1992.
ATSDR. 2007. Resumen de salud pública. Acroleina. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA.* [En línea] 08 de 2007. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs124.html.
Avener, S.H. 1989. *Introduction to Physical Metallurgy.* Sydney : McGraw Hill, 1989.
Bagur, Ramón. 2002. *Procesos de manufactura.* México D.F. : Curso universitario de ingeniería metalúrgica, Universidad la Salle, 2002.
BREF. 2006. *Documento de Referencia de la Mejores Técnicas Disponibles de la Industria de Metalúrgia Ferrea (esp).* s.l. : Unión Europea, 2006.
—. 2005. *Documento de Referencia de la Mejores Técnicas Disponibles en de la Industria de Metales no Ferrosos (esp).* s.l. : Unión Europea, 2005.
—. 2009. *Reference Document of Best Available Techniques for the Management of Tailings and Waste Rock Mining Activities.* s.l. : European Union, 2009.
—. 2001b. *Reference document of Best Available Techniques in the Ferrous Metal Processing Industry.* s.l. : European Union, 2001b.
—. 2001a. *Reference document of best available techniques on the production of iron & steel.* s.l. : Unión Europea, 2001a.
—. 2001c. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries.* s.l. : European Union, 2001c.
Calveras, Oriol Passola. 2006. Modelo de inventario de emisiones industriales de España 2004. *Anexo A. Descripción de contaminantes.* [En línea] 06 de 2006. upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/2956/2/54309-3.pdf.
Castro, Sergio. 2003. *Flotación, Fundamentos y Aplicaciones.* s.l. : Universidad de Concepción, 2003.
CNMA. 1998. *Guia para la prevención de la contaminación industrial, Industria elaboradora de pinturas.* Santiago : Comisión Nacional del Medio Ambiente, Gobierno de Chile., 1998.
Coz, Alberto. 2001. *Comportamiento ambiental de lodos de fundición estabilizados/solidificados.* s.l. : Tesis doctoral, Escuela técnica superior de ingenieros, Universidad de Cantabria, 2001.
CRC. 2011. Corte por agua. *Corte Robotizado Catalunya.* [En línea] 2011. [Citado el: 5 de 3 de 2011.] http://www.crcsa.com/agua.asp.
Drweld. 2006. Procesos de corte de metales. *Dr Weld.* [En línea] 2006. [Citado el: 7 de 3 de 2011.] http://www.drweld.com/files/oxyfuel.pdf.
EC Sinter. 1995. *Tecnical Note on Best Available Techiques to Reduce Emission of*

Pollutants into Air. s.l. : s.e., 1995.
Eusko Jaurlaritza. 2006. Guías técnicas para la estimación, medición y cálculo de las emisiones al aire. Sector6. Fundicion Ferrea. *Departamento del medio ambiente, planificacion territorial y pesca.* [En línea] 2006. [Citado el: 30 de 12 de 2010.] http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r49-home/es/.
FUNDES. 2003c. *Fundación para el desarrollo sostenible, Guia para la producción más limpia en el sector de galvanotécnia.* Bogotá : Gobierno de Colombia, 2003c.
Gonzáles, M.R. 2009. *Tesis doctoral "Estudio sobre los mecanismos de reacción ocurridos en el drenaje ácido, en minas de sulfuros".* Méxcio D.F. : UNAM, 2009.
Government of Japan. 2005. *Report on Dioxin Reduction Technologies and their Effects.* s.l. : Ministry of Economy, Trade and Industry, 2005.
GTZ. 1996. Asbestos, Overview and Handling Recommendations. *Deutschen Gesellschaft fur Technische Zusammenarbeit (Sociedad Alemana de cooperación técnica).* [En línea] 1996. [Citado el: 7 de 2 de 2011.] http://www.cd3wd.com/CD3WD_40/CD3WD/CONSTRUC/G51ASE/EN/B48_6.HTM#B48_6_1.
Hustrulid. 1982. *Mining Operations & Studies.* s.l. : European Union, 1982.
INE-SEMARNAT. 2005. Sistema de publicaciones del INE. *Guía de elaboración y usos de inventarios de emisiones.* [En línea] 05 de 2005. www.ine.gob.mx/publicaciones/download/457.pdf.
Interempresas. 2003. Descripción de los procesos de tratamiento de superficies. *Interempresas.net, La plataforma multimedia de la industria.* [En línea] 2003. [Citado el: 22 de 12 de 2010.] http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/8513-Descripcion-de-los-procesos-de-tratamiento-de-superficies.html?R=8509.
—. 2007. Introducción a los tratamientos Térmicos. *Interempresas.net, La plataforma multimedia de la industria.* [En línea] 2007. http:/ / www. interempresas. net/ MetalMecanica/ Articulos/ Articulo. asp?A=2506.
IPCC. 2003. *Balance Nacional de Energía y Factores de Emisión.* s.l. : IPCC, 2003.
K. Adam. 2002. *Closure plan for a pyrite concentrate stockpile.* s.l. : s.e., 2002.
Kreulitsch, H. 1994. *Iron and Steelmaking in the future.* s.l. : Iron and Steelmaking Int., 1994.
Kucher, A. 1989. *Tecnología de metales.* Moscú : Mir, traductor Ing B.A. Mirchevski, 1989. 5-03-000083.
Matzke, U.D. 1987. *Blei-, Zink- und Alkalientfernung beim Sintern von Reicherzmischungen (Remoción de Pb, Zn y alcalis durante el sinterizado de mezclas de menas ricas).* Aachen : s.n., 1987.
Millan Gomez, Simón. 2006. *Procedimientos de Maquinado.* Madrid : Paraninfo, 2006.
MineralGallery. 2002. Mineral information . [En línea] 2002. http:mineral.galleries.com.
Nagai. 1995. *Sources of Iron Beyond 2000.* s.l. : Steel Times International (EAF Supplement), 1995.
NPI. 2008. Emission estimation technique manual for combustion engines. *National Pollutant Inventory Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] 06 de 2008. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/combustion-engines.pdf.

Ojeda, Luis. 2008. *Modelo matemático de un reactor anaerobio con bacterias sulfatorreductoras para el tratamiento del efluente del proceso de flotación de una planta minera.* Mexico D.F. : Tesis de maestria en I.Q., UNAM, 2008.
Pacheco, Luis. 2006. *Propuesta de reaprovechamiento integral de agua de un proceso de una empresa minera utilizando sistemas biológicos anaeróbios.* México D.F. : Tesis de maestría en I.Q., UNAM, 2006.
Pazdej, R. 1995. *Treatment of BF gas and BOF dust and sludges.* Praha : Symposium on Environmental Control in Steel Industry, 1995.
PNUMA. 2005. *Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos v2.1.* s.l. : PNUMA división TIE dentro del marco del IOMC, 2005.
Proesmin. 2006. Manual de Operaciones Mineras. Desarrollo de la intranet con información minero energética de la institución. [En línea] 2006. [Citado el: 28 de 12 de 2010.] www.estudiosmineros.com/index.php?optiom=com_contend&view=articleandid=22874:p72&catid=17:proyectos&itemid50.
Rentz. 1997. *Report on Best Available Techniques in the Electric Steelmaking Industry.* s.l. : French-German Institute for Environmental Research, D-Karlsruhe, 1997.
Roederer, C. Gourtsoyannis, L. 1996. *Coordinated Steel enviroment study.* s.l. : EC Study, 1996.
SEMARNAT. 2010c. *Instrumentos Jurídicos del RETC.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2010c.
—. 2007. *Manual para la evaluación técnica y normativa de la LAU.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2007.
Suárez. 2010. La contaminación en la industria de la fundición. *Monografías.com.* [En línea] 2010. [Citado el: 31 de 12 de 2010.] http://www.monografias.com/trabajos29/contaminacion-fundicion.
SULFINUZ. 2011. Tratamientos Termoquímicos. *Sulfinización.* [En línea] 9 de 2011. http://www.sulfinuzargentina.com.ar/sulfinizacion_proceso.htm.
TWG for I&S. 1998. *Technical Working Group for iron & steel production.* s.l. : European Union, 1998.
UBA. 1997. *Notas técnicas de la Agencia de Protección Ambiental Alemana sobre las MTD en la Industria Siderúgica (204).* s.l. : s.e., 1997.
Ullmann. 1994. *Enciclopedia de la Industria Química, volumen 14 "Hierro".* s.l. : VCH, 1994.
USEPA. 1982. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 11.24 Metallic minerals processing.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1982.
—. 1998c. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 11.9 Wester surface coal mining.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1998c.
—. 1998a. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 12.1 Primary aluminum production.* Washington D.C. : US Goverment printing office, 1998a.
—. 2003. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.10 Grey iron foundries.* Washigton D.C. : US goverment printing office, 2003.
—. 1995c. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.13 Steel Foundries.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1995c.
—. 1995d. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.19 Electric welding.*

Washington D.C. : US goverment printing office, 1995d.
—. 1986d. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.5 Ferroalloy production.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1986d.
—. 1986c. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.5 Iron & Steel production.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1986c.
—. 1986a. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.8 Secondary aluminum operations (background document).* Wasington D.C. : US Goverment printing office, 1986a.
—. 1986b. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.8 Secundary aluminium operations.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1986b.
—. 1998b. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 4.3 Waste Water collection, treatment and storage.* Washington : US goverment printing office, 1998b.
—. 1981. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 4.6 Solvent degreasing.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1981.
—. 1980. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 4.7 Waste solvent reclamation.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1980.
—. 2006a. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 7.1 Volatile Liquid storage tanks emissions estimate.* Washington : US Goverment printing office, 2006a.
—. 1995b. *Metal mining SNP, Profile of the metal mining industry.* Washington : US Government printing office, 1995b.
—. 1995. *Protocol for Equipment Leaks Emission Estimates, EPA-453/R95-017.* Washington : US Goverment printing office, 1995.
—. 1994. *Reference document for Pb-Zn ores extraction.* Wasington D.C. : US Goverment printing office, 1994.
—. 2005. SPECIATE Data Browse: SPECIATE 4.2. *Gas Profile Table:External Combustion Boiler - Natural Gas.* [En línea] 05 de 2005. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2008b. Speciate Data Browser. *PM Profile table:steel electric arc furnace.* [En línea] Environmental Protection Agency, United States, 11 de 2008b. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2012. *WebFIRE service of emission factor compilation.* s.l. : USEPA WebFIRE, 2012.
Vega, A. 1999. Mineria y medio ambiente, Ministerio de Educacion. [En línea] 1999. http://www.mineduc.cl/biblio/documento/LibroMineria.pdf.
Volke, Sepúlveda Tania y Trejo, Juan Antonio Velasco y Pérez, David A. de la Rosa. 2005. Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. *Libros y publicaciones.* [En línea] 2005. http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/459/cap2. html.
Wills, B.A. 1994. *Tecnologia de procesamiento de minerales: Tratamiento de menas y recuperacion de minerales.* Mexico D.F. : Limusa, 1994.
Wotruba. 2002. *Mineral processing units.* s.l. : Institute of mineral processing, 2002.
WRI. 2005. *Calculation tool for direct emissions of stationary combustion. Calculation worksheets.July 2005. Version 3.0.* s.l. : WRI y WBCSD, 2005.
Zinkgruvan. 2003. *Study of Euromines. Chapter 4 .* s.l. : European Union, 2003.

SEMARNAT

SECRETARÍA DE
MEDIO AMBIENTE
Y RECURSOS NATURALES

GUÍA PARA LA ELABORACIÓN DE LA CÉDULA DE OPERACIÓN ANUAL

Industria Química

Subsectores

CA-60	CA-5K	CA-5T	CA-8A
CA-62	CA-5L	CA-5V	CA-MA
CA-63	CA-5M	CA-5W	CA-MB
CA-64	CA-5N	CA-5X	CA-ME
CA-69	CA-5P	CA-5Z	CA-MC
CA-5H	CA-5Q	CA-6D	CA-QU
CA-5I	CA-5R	CA-6J	CA-QV
CA-5J	CA-5S	CA-6M	

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la revisión y retroalimentación con su experiencia y conocimiento de la presente Guía a la Asociación Nacional de la Industria Química.

CONTENIDO

Introducción	4
Identificación de los Sujetos Obligados a presentar la COA y partes de ésta a capturar	7
Datos de Registro	12
Industria Química	17
Información Técnica General	541
Registro de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera	556
Registro de Descargas (emisiones) a Cuerpos de Agua y Transferencias de Contaminantes en el Agua	625
Registro de la Generación, Manejo y Transferencia de Residuos Peligrosos	644
Emisión y Transferencia de Contaminantes	658
Anexo I. Factores de Emisión del Sector	687
Anexo II. Factores de Emisión de Combustión	717
Anexo III. Resumen de la Generación de Contaminantes en el Sector Químico	750
Anexo IV. Regulación y Normas Aplicables	842
Anexo V. Conversión de Unidades	844
Anexo VI. Modelo Sugerido de Bitácora de Residuos Peligrosos	845
Anexo VII. Listado de Sustancias Sujetas a Reporte de Competencia Federal para el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes según la NOM-165 SEMARNAT 2013	847
Bibliografía	853

INTRODUCCIÓN

Para que un estado tome decisiones adecuadamente, se necesita contar con información suficiente y confiable, por tal motivo, es de suma importancia para nuestro país, contar con ésta en materia ambiental, la cual, permita el diseño de políticas de protección al medio ambiente. A través de la Cédula de Operación Anual (COA), la SEMARNAT recopila información sobre las emisiones y trasferencias de contaminantes al aire, agua, suelo y de residuos peligrosos, que los establecimientos reportan anualmente.

Con la información provista en la COA se integran una cantidad cada vez mayor de productos útiles como: los inventarios de Sustancias Químicas, Residuos Peligrosos, Gases de Efecto Invernadero (GEI), Contaminantes Criterio y el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) a través del cual se conoce la identidad y cantidad de las sustancias que contaminan el aire, el agua y el suelo, así como la localización exacta de las fuentes que las generan.

La calidad de la información de la COA y el RETC, son por tanto indispensables, no sólo para que las autoridades diseñen y establezcan políticas ambientales eficaces, sino para que la propia industria evalúe sus procesos productivos y sistemas de administración ambiental.

A inicios del 2016, la COA sigue en mejora continua, como lo ha estado desde su creación, para quedar a la altura de los cambios y necesidades de México. Recientemente, han ocurrido tres cambios sumamente importantes que han sido motivo de una actualización general de esta guía: el primero es la publicación de la NOM-165 SEMARNAT 2013, que establece la (nueva) lista de sustancias sujetas a reporte para el registro de emisiones y transferencia de contaminantes, publicada en el Diario Oficial de la Federación (DOF); el segundo es la actualización del formato de la COA, mismo que se detalla en el documento “Formato e instructivo de la COA”, publicado en el DOF el 14 de Agosto del 2015 y el tercero es el cambio de plataforma (digital), pasando de la conocida “aplicación local” que se descargaba a la aplicación “Web” en línea.

La NOM-165 SEMARNAT 2013 contiene una lista de 200 sustancias RETC, de las cuales 104 son nuevas respecto al “acuerdo secretarial” previo. Esta lista surgió después de un arduo trabajo entre diversas instituciones del Estado, representantes de la industria y especialistas en la materia para incluir aquellas a las que vale la pena dar seguimiento y regular según los intereses y metas del Estado Mexicano con la intención de promover e impulsar un desarrollo sustentable. Ahora la lista es mayor y por ende fue necesario incluir estos cambios en la presente guía.

La reestructuración y rediseño del Formato de la COA que la SEMARNAT hizo, fue para actualizarlo e integrar en él los campos de información y demás características necesarias para recopilar la información que el Estado Mexicano necesita hoy en día en sus diferentes instituciones como: la Secretaría de Energía (SENER), la Comisión

Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE), la Secretaría de Salud (SSA), el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) para que cada una de ellas tenga la información que necesita para cumplir sus funciones y en conjunto impulsar el desarrollo sustentable de la Nación Mexicana.

El sustento Legal y Jurídico de este nuevo formato, es claro y robusto, basándose principalmente en: el Artículo 72 del Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPyGIR), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2015, en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 17 y 21 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera (PyCCA), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 9 y 10 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes, en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; los Artículos 3, 4 y 12 del Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de Registro Nacional de Emisiones, publicado en el DOF el 28 de octubre del 2014.

Por último, la decisión de pasar el Formato de la COA a un plataforma WEB fue tomada debido al aumento en la cantidad de información solicitada, la complejidad de la misma, al número de sujetos obligados a reportarla, de usuarios de la información, de la complejidad del procesado de la información y necesidad de un medio más seguro y confiable para el manejo de la información. Esta plataforma ofrece mejores condiciones para que la COA se maneje eficientemente, con seguridad y pueda alcanzar todo el potencial que ofrece a la sociedad, a los empresarios y a las autoridades. La creación de la COA “Web”, fue realizada por la SEMARNAT en conjunto con el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) y con asesores sobre el “nuevo” Formato de la COA antes mencionado y sobre el procesado de datos.

La plataforma Web de la COA, entre otros detalles, es ahora solo vía Web, siendo un trámite 100% digital y a través de internet (registro, captura y presentación), la aplicación, identifica y notifica al usuario las obligaciones y tablas a reportar; utiliza la firma electrónica del SAT para validar el reporte; permite importar datos desde archivos CVS de Excel, cuenta con ayuda en línea y centraliza la información en una y mejor base de datos para la recepción, manejo y proceso de la información.

En esta nueva y mejorada versión de la COA, también se ha buscado minimizar los errores que en los últimos 10 años se han encontrado identificado que para el sector químico corresponden a las siguientes causas: ausencia de información 39%, errores de cálculo o valores fuera de intervalo 23%, incongruencias entre los datos de reporte o la interpretación equivocada de la información solicitada 38% sobre el total de inconsistencias de la información reportada por empresas de este sector. No

obstante, sigue siendo imprescindible que las personas y empresas que cargan su información en ella, lo hagan con conocimiento de causa y de la manera apropiada, por lo que la SEMARNAT sigue capacitando a los establecimientos sujetos a reporte a través de cursos, talleres, videoconferencias, asesorías vía telefónica y por correo electrónico, además de desarrollar diversos instrumentos para apoyar al sector industrial en la correcta elaboración de la COA.

Con el fin de cubrir las necesidades de capacitación solicitadas a la SEMARNAT y apoyar a los establecimientos en el correcto reporte de la COA, se desarrollaron y recientemente se actualizaron estas “Guías para la Elaboración de la COA”, una para cada sector industrial de Jurisdicción Federal en Materia de Atmósfera.

La presente guía, es una actualización de la anterior contemplando los nuevos elementos y cambios descritos anteriormente, contiene una descripción de la información necesaria para elaborar la COA y las fuentes para obtenerla, el análisis de los errores detectados en el sector industrial y los ejemplos para solventarlos, las metodologías de estimación para determinar los valores que se capturarán, así como las aclaraciones pertinentes para evitar los errores comunes detectados en los reportes existentes. Finalmente el siguiente símbolo (con o sin recuadro amarillo) de alerta se usa para resaltar ciertos aspectos importantes en el texto:



Este símbolo se usará para resaltar algunos aspectos importantes para el reporte de la COA

IDENTIFICACIÓN DE LOS SUJETOS OBLIGADOS A PRESENTAR LA COA Y PARTES DE ÉSTA A CAPTURAR

El nuevo formato de la COA goza de más “tipos” de sujetos obligados a presentarla, por lo que es necesario aclarar quienes son los establecimientos que ahora tienen esta obligación, básicamente son los siguientes:

1. Fuentes Fijas de Jurisdicción Federal, que incluyen los 11 sectores Federales en materia de Atmósfera, a los que pertenece la **Industria Química.**
2. Grandes generadores de residuos peligrosos (GGRP), que son aquellos que producen más de 10 toneladas por año. Algunas empresas de este sector también pueden ser GGRPs.
3. Manejadores de residuos peligrosos, que son las empresas que prestan el servicio de transporte, acopio, tratamiento y/o disposición final de residuos peligrosos y de remediación de suelos contaminados
4. Empresas que generan descargas de aguas residuales en cuerpos de agua considerados como “nacionales”.
5. Empresas o consolidados, sitios de trabajo y sustancias descritas en el Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de RENE que emitan más de 25,000 toneladas de CO_2 equivalente, considerando fuentes fijas y móviles.

Una vez que el usuario se ha identificado apropiadamente y ha logrado ingresar a la aplicación en línea, se ejecuta un algoritmo que ayuda a identificar qué secciones y tablas de la COA se deben presentar.

La clasificación del establecimiento requiere que el capturista conozca con detalle que es lo que se hace en su empresa o sitio de trabajo para poder seleccionar la actividad en las listas que se despliegan y contestar las preguntas complementarias.

Los documentos que pueden ser útiles para esta parte son los mismos que se mencionan como apoyo para la sección de “Datos Generales”, misma que contiene campos para identificar ante la SEMARNAT a la empresa y/o sitio de trabajo que presenta la COA. Se recomienda que el capturista esté debidamente capacitado para hacer la captura de la información y que conozca bien lo que se hace en la empresa.



Una vez se haya realizado la clasificación del establecimiento, no es posible volver atrás para editarla, por lo que es necesario hacerla apropiadamente en la primera vez

El la figura siguiente se muestra un esquema general del algoritmo que ejecuta la aplicación para clasificar el establecimiento.



Figura 1A. Estructura general del algoritmo de clasificación del establecimiento que reporta la COA que la aplicación ejecuta para habilitar las secciones y tablas que el establecimiento debe presentar.

Una vez que la clasificación del establecimiento está hecha, la aplicación habilitará las secciones y tablas que son obligatorias y las que son opcionales de presentar.

En la siguiente serie de figuras, se muestra una relación entre los tipos de sujetos obligados a presentar la COA y las tablas de cada sección que la aplicación habilitará.

Los títulos en rojo son las nuevas tablas de cada sección, además, las tablas anteriores (en negro) han sido rediseñadas también, todas ellas se explicarán con más detalle posteriormente.

Recuadro A1. Tablas de la **Sección I "Operación y Funcionamiento"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
1.1.1 Diagrama de funcionamiento						
1.1.2. Eventos programados y no programados						
1.2. Insumos						
1.2.1. Emisión de Clorofluorocarbonos, Hidroclorofluorocarbonos, Hidrofluorocarbonos, Perfluorocarbonos y Halocarbonos						
1.3. Productos, subproductos y productos intermedios						
1.3.1. Generación de energía eléctrica						
1.4 Consumo anual energético						
1.4.1. Consumo anual de energía eléctrica						
1.4.2. Descripción y actividad de la flota vehicular						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A2. Tablas de la **sección II "Registro de emisiones de contaminantes a la atmosfera"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
2.1.1. Características de maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes						
2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas						
2.1.3. Descripción de la actividad ganadera del sector agropecuario						
2.1.4. Descripción de las actividades de la industria petrolera						
2.2. Monitoreos de parámetros normados y específicos establecidos en autorizaciones						
2.3. Registro de emisiones anuales a la atmósfera						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A3. Tablas de la **sección III** "**Registro de descargas de contaminantes en el agua: a cuerpos de agua (emisiones) y transferencias (alcantarillado), tratamiento por terceros que tengan emisiones o transferencias**" de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
3.1. Fuentes de extracción y aprovechamiento de agua						
3.2. Descarga de aguas residuales						
3.3. Tratamiento y otras fuentes de abastecimiento						
3.4. Registro de parámetros, emisiones y transferencias en descargas de aguas residuales						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A4. Tablas de la **sección IV "Informe anual de generación, manejo de residuos peligrosos y suelos contaminados y reporte anual de transferencia de residuos peligrosos"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
4.1. Informe de generación, almacenamiento y manejo por el propio generador de residuos peligrosos						
4.2. Transferencia de residuos peligrosos						
4.3. Informe del manejo de residuos peligrosos de empresas prestadoras de servicios						
4.4. Seguimiento a las actividades de los Planes de Manejo de Residuos Peligrosos						
4.5. Tratamiento de suelos contaminados						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A5. Tablas de la **sección V "Registro de emisiones y transferencia de contaminantes (RETC) y prevención de la contaminación"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento						
5.2. Emisiones y Transferencias de Sustancias RETC por operación normal y eventos programados o no programados						
5.3. Información específica sobre manejo y/o disposición final de Residuos Peligrosos o de tratamiento de aguas residuales que contengan Sustancias RETC						
5.4. Acciones de prevención realizadas en la fuente						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales
EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A6. Tablas de la **sección VI** "**Registro de emisiones de gases o compuestos de efecto invernadero"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
6.1 Registro de gases o compuestos con efecto invernadero						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales
EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Considerando solo el tipo de procesos que existen en los 31 subsectores correspondientes al sector de Industria Química, la aplicación habilitará las siguientes tablas:

1.- Obligatorias: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4.1, 1.4.2, 2.1.1, 2.1.2, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2, 3.4, 4.1, 4.2
2.- Opcionales: 1.1.2, 1.2.1, 1.3.1, 1.4.3, 3.3, 4.3, 4.4, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6

En algunos subsectores, varias tablas que son obligatorias pudieran aparecer como opcionales y viceversa, además pudiera habilitarse un juego diferente de tablas si el establecimiento cae dentro de más de una clasificación como sujeto obligado y/o está en una situación particular.

DATOS DE REGISTRO

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección, se reportan los datos generales del establecimiento, así como las autorizaciones otorgadas por la SEMARNAT, para ello es necesario contar con una copia simple de los documentos oficiales de la empresa y del representante legal, que se detallan como documentos de soporte y de referencia en el siguiente recuadro, con la finalidad de que la información que se capture en la COA, sea verídica, confiable y actualizada.

Recuadro B. Información requerida para reportar el apartado de datos de registro

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
Identificación del establecimiento	• Año que se reporta • Nombre o razón social vigente • RFC • Nombre comercial • Número de Registro ambiental (NRA) • Datos del último cambio de razón social (fecha, NRA y/o nombre anterior • Registro único de personas acreditadas (RUPA) • Principal actividad económica del establecimiento • Clave del sistema de Clasificación Industrial de América del Norte (SCIAN)	• Registro Federal de Contribuyentes, RFC de la empresa • CURP del representante legal • Escritura pública • Número de Registro Ambiental, NRA otorgado por la SEMARNAT • RUPA otorgado por la Secretaría de la Función Pública si es que se tiene	• Año de actividades incorrecto, ⚠ Éste corresponde a las operaciones realizadas el año inmediato anterior, es muy importante actualizarlo • Nombre erróneo • Cambio de razón social, sin informar a la SEMARNAT. ⚠ En este caso, acudir a la SEMARNAT para solicitar la actualización de la LAU o la LF y el NRA, este último solo si el RFC cambió.
Autorizaciones del establecimiento	• En materia de atmósfera. # de Licencia ambiental Única (LAU) o # de licencia de funcionamiento (LF) • Aprovechamiento de aguas	• Licencia ambiental única (LAU), otorgada por la SEMARNAT otorgada a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Licencia de funcionamiento otorgada por la SEMARNAT otorgada	• No. de LAU o LF otorgada por otra autoridad, ⚠ se deberá de registrar sólo si fue otorgada por la SEMARNAT. Éstas solo se entregan a establecimientos de competencia federal en materia de atmósfera • Las empresas transportistas o de destino final de residuos no cuentan con autorización de la

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	nacionales.(# de autorización en concesión o asignación, dependencia emisora, volumen autorizado (m^3) • Descarga de aguas residuales (# de permiso, dependencia emisora, permiso de volumen de descarga (m^3) • Generación de Residuos Peligrosos (# de registro de generador) • Manejo de Residuos Peligrosos (# de autorización para la prestación del servicio, tipo de servicio autorizado)	a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Título de concesión o asignación otorgado por la Comisión Nacional del Agua • Permiso de descarga de aguas residuales otorgado por la CONAGUA Comisión Nacional del Agua • Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017) • Autorización como prestador de servicio de manejo de residuos peligrosos otorgada por la SEMARNAT	SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes • Los números de autorización especificados por el prestador del servicio de manejo de residuos no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo de residuos, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT • Los números de autorización especificados por el establecimiento para el tratamiento de suelos no existen o no están vigentes • El # de Registro de Generador (de residuos) corresponde al # de bitácora con que fue ingresado el trámite de Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017)
Representantes legales o persona física obligada del establecimiento	• Nombre y firma • CURP • Teléfonos • Correos electrónicos	• Firma electrónica que otorga el Sistema de Administración Tributaria (SAT) • Datos personales de el o los representantes legales	• Solo debe proporcionarse más de un representante legal en los casos en los que el poder notarial otorgado por la empresa requiera que la firma en la presentación de trámites sea de forma mancomunada
Domicilio del establecimiento	• Dirección (calle, # exterior, interior, colonia, CP, localidad, municipio, delegación, entidad federativa, teléfonos, correos electrónicos) • Domicilio y otros medios para oir y recibir notificaciones (mismos campos que para el domicilio) • Uso exclusivo de	• Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público • Correo electrónico, de preferencia el institucional u oficial	• Error en la dirección • Teléfonos y correos electrónicos incorrectos ⚠ La SEMARNAT informa a los establecimientos de asuntos relacionados con el reporte de la COA a través de estos medios, por eso es muy importante poner los correctos

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	la SEMARNAT para dirección y domicilio (tipo de vialidad, tipo de asentamiento humano, nombre del asentamiento humano)		
Ubicación geográfica	• Coordenadas geográficas del domicilio (latitud norte y latitud oeste en grados, minutos y segundos, altura respecto al nivel del mar en metros) • Universal Transversal de Mercator (UTM) (X, Y, Zona UTM, DATUM)	• Cartas topográficas de INEGI escala 1:50 000 • Clave de catastro o cualquier otra autorización que la autoridad competente haya otorgado y que contenga las coordenadas geográficas o UTM • Espacio digital geográfico de la SEMARNAT http://infoteca.la SEMARNAT.gob.mx/ website/Retc/retc/vie wer.htm	• Error u omisión del registro de coordenadas geográficas
Datos del personal del establecimiento	• # total de empleados administrativos • # total de obreros en planta • # de empleados para el cuidado del ambiente (empleados verdes[1]), actividad realizada por el empleado verde	• Nómina de la empresa • Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público	• Omisión de datos de número de empleados • Omisión del dato de semana de trabajo en planta
Tipo de operación que tuvo el establecimiento	• Tipo de operación (marcar opción: año completo, operó parcialmente, solo actividades de mantenimiento, operó de forma intermitente, No operó) • Si no se operó el año completo, indicar el período	• Bitácora de operación • Programas de mantenimiento	• Omisión del dato de horas y/o semanas trabajadas

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	de actividades (fecha inicial, fecha final) • Horas y semanas de trabajo (actividad principal) en planta (# de horas y semanas) • Fecha de inicio de operación de la planta (día, mes, año)		
Capital, matriz y/o corporativo asociado al establecimiento	• Participación del capital (marcar opción: solo nacional, mayoría nacional, mayoría extranjero, solo extranjero) • Nombre de la cámara o asociación a la que pertenece y # de registro de la misma • Datos de la compañía matriz o corporativo (nombre, país, estado o provincia, # Dun & Brandstreet) • Listado de instalaciones consideradas en el reporte consolidado[2] de compuestos y gases de efecto invernadero • Anexar el dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE	• Acta constitutiva de la empresa • Registro ante cámaras o asociaciones. Si hay más de una especificar la que sea más relevante • Dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE • El número Dun & Brandstreet es un código de nueve dígitos que identifica y enlaza a todas las compañías de la base de datos dispersas en el mundo, se puede buscar en la documentación de la empresa • Inventario de instalaciones • Para el reporte consolidado se debe incluir los nombres de las instalaciones, sucursales, locales y lugares donde se almacenan mercancías o sitios que reportan compuestos y gases de efecto invernadero que se incluyen en éste	

Notas generales

Nota 1: En este nuevo formato, existe la opción de compartir la información proporcionada con el INEGI para fines estadísticos, la aplicación preguntará al usuario si lo autoriza o no.

Nota 2: En este nuevo formato, el registro de todas las autorizaciones se hace en esta sección y no en las que son destinadas a información técnica como la 3 y 4 como lo pedía el formato anterior

Notas particulares

[1] Los **empleados verdes** son aquellos que realizan actividades que contribuyen substancialmente a preservar y/o restablecer la calidad del medio ambiente, cuyas actividades pueden incluir: medir, controlar o disminuir emisiones de contaminantes atmosféricas (EA), medir, controlar, disminuir o tratar aguas resiudales (AR), medir controlar, disminuir, tratar, manejar o trasladar residuos sólidos, peligrosos y de manejo especial (RE), medir, prevenir y controlar radiación (RA), investigación y desarrollo (estudios o proyectos), enfocadas a la reducción de emisiones (aire, agua, suelo), residuos (peligrosos, sólidos municipales, manejo especial) (EP) y otras activibidades de protección ambiental (OP)

[2] El **reporte consolidado** de emisiones de compuestos y gases de efecto invernadero, solo aplica para los Sectores de transporte, agropecuario, residuos y comercio y servicios.

INDUSTRIA QUÍMICA

El sector de “química” o más propiamente dicho de la industria química, es muy vasto ya que comprende procesos de transformación como la hidrogenación, acilación, nitración, neutralización, etc. y operaciones conexas a ellos como la destilación, filtración, extracción, cristalización entre otras. Partiendo de las materias primas, hasta los productos finales, pasando por una gran cantidad de intermediarios.

Las materias primas de este sector son muchas, las más elementales comprenden, a grandes rasgos los petroquímicos secundarios (que son otro sector industrial) como el benceno, tolueno, xilenos, metano, etileno, propileno, butadieno, ciclohexano y otros hidrocarburos, extractos de plantas y animales, minerales y sales inorgánicas como el NaCl, CaF_2, roca de fosfatos, $CaCO_3$, sulfuros de metales etc., agua entre otros. Otras materias primas e insumos son a su vez, productos generados por alguno otro subsector de la industria química. Algunas sustancias se pueden obtener directamente de la naturaleza y también mediante un proceso químico como el amoniaco, dependiendo de las condiciones de cada lugar y disponibilidad de materias primas.

Los productos generados son también muchos y han influido directamente en la forma de vida actual ya que están presentes en muchas aplicaciones. A grandes rasgos se puede hablar de ácido y bases inorgánicas, usadas como insumos y en algunos casos, como materias primas en otras industrias (químicas), agroquímicos en general (pesticidas, fertilizantes etc.), sales inorgánicas (CaF_2, TiO_2, Na_2CO_3, AlF_3, PbO, SiC, $NaBO_3.4H_2O$ etc.) para diferentes funciones (fundentes, desecantes, blanqueadores, agentes reductores, pigmentos, agentes de volumen, etc.), adhesivos y selladores (sílice, silicones, etc.), jabones y detergentes sintéticos (fosfatos, tensoactivos, otros aditivos como abrillantadores, antiredepositantes, de volumen etc.), cauchos y hules sintéticos para llantas y otros artículos (polímeros elastoméricos), fibras sintéticas (nylon 6 y 66, poliéster) y semisintéticas (rayón, acetato de celulosa), plásticos (polietileno, poliestireno, policarbonatos, poliuretanos) y materiales moldeados a partir de ellos, resinas sintéticas (epóxicas, fenólicas etc.), explosivos (primarios, secundarios), vitaminas y aminoácidos para alimentación humana y animal, ingredientes activos farmacéuticos, retardantes de flama, fragancias, aromas, saborizantes, materiales para fotografía química (reactivos), plastificantes (aditivos para plásticos), tensoactivos (detergentes, aplicaciones industriales), distintos tipos de recubrimientos de superficie entre otros.

Las instalaciones de la industria química pueden ser plantas individuales o complejos que integran un gran número de unidades, sistemas y plantas para hacer más eficiente y barata la producción. Sobre todo de sustancias o productos finales que requieren de múltiples etapas de transformación. Algunos productos se obtienen en instalaciones de gran volumen de producción ya que su consumo es masivo y/o sirven de materia prima para otros procesos. Otros en cambio, se hacen en cantidades menores y en plantas multipropósito, que elaboran muchos productos utilizando las mismas instalaciones, operando por campañas y/o dividiendo sus

recursos en la manufactura de lotes de distintos productos.

Los procesos de transformación son muy variados, algunos utilizan una gran cantidad de energía e insumos mientras que otros no lo son tanto, el uso de solventes es común en esta industria y su manejo, almacenamiento, reciclado y reutilización son un aspecto técnico, económico y ambientalmente de gran interés. La generación de emisiones contaminantes es otro aspecto muy importante en esta industria, siendo muy variado. Algunas plantas químicas cuentan en su mismo proceso con los medios de tratamiento y reaprovechamiento de una parte importante de sus residuos y emisiones contaminantes, otras, tienen sistemas específicos de tratamiento cuyos efluentes son recibidos por sistemas de tratamiento más convencionales.

Dada la gran cantidad de subsectores pertenecientes al sector de industria química, no todos se pudieron abarcar en el presente documento, sin embargo, se hizo el esfuerzo de describir procesos industriales relevantes y descriptivos de la mayoría de éstos. Para ayudar al lector a relacionar los procesos del sector químico descritos en el presente documento con los subsectores en los que la industria química se dividido para fines legales y administrativos, se proporciona la siguiente información.

Recuadro 1. Familias de procesos químicos y el o los correspondientes subsectores administrativos en el que se pueden encontrar clasificados.

Procesos químicos	Subsectores correspondientes
Cloro Álcalis	
Cl_2 (cloro gas)	5I, 5K
H_2 (hidrógeno gas)	5K
NaOH, KOH	5I, QV
Hipoclorito	5I, QV, 63
HCl	5I
Amoniaco y derivados	
NH_3 (reformado con vapor)	LQ, 5N
Urea y UAN	5I, 5N, 5X
HNO_3 (solución subazeotrópica y fuerte)	5I
Sales derivadas de HNO_3 (AN & CAN nitrato de amonio y otros)	5I, 5N, 5K (AN:N_2O)
$(NH_4)_2SO_4$	5I, 5N
Ácidos inorgánicos	
HCl (a partir de sustancias cloradas)	5I
H_2SO_4 (general, se incluye un proceso de contacto simple y otro de contacto doble)	5I
HF	5I
H_3PO_4 (H_2SiF_6 y yeso como subproducto)	5I, 5N
HCN	5I
Fosfatos	
Explicación general	No aplica
Superfosfatos (normal, NC, triple, usados en fertilizantes generalmente)	5N, 5I
NH4(H_2PO_4) (fertilizantes principalmente)	5N, 5I
fertilizantes compuestos (vía húmeda,	5N, 5I

Procesos químicos	Subsectores correspondientes
proceso ODDA, formulación (mezcla simple)	
STPP para detergentes	5I, 5W
STPP alimentos de consumo humano	5I (otros por el uso final)
STPP fármacos	5I, 5M
Fosfatos para alimento de ganado ($CaHPO_4$ por 3 vías, acido fosfórico, roca de fosfato y huesos de animales)	5I (otros por el uso final)
Na_2CO_3, Jabón y detergentes, gases industriales SiO_2, TiO_2	
Na_2CO_3 (desc. General, listado de procesos, descripción del proceso solvay)	5I (otros por el uso final, vidrio, detergentes, fertilizantes, grasas, precursores químicos etc.)
-$CaCl_2$ (subproducto)	5I, (otros por el uso final)
-NH_4Cl (subproducto)	5I, 5N, (otros por el uso final)
-$NaHCO_3$ refinado (muy puro) obtenido a partir del carbonato de sodio)	5I (otros por el uso final, papel, detergentes, productos de limpieza, alimentos de humanos y animales, espumas de plásticos etc.)
--CO_2	5K (materia prima y producto)
Detergentes y jabones	Ver abajo
-Jabón	5W, 63
-Detergentes sintéticos	5W, 63
Gas industriales	Ver abajo
-Acetileno	5K
-CO_2	5K
-H2	5K
-N2, O_2, Ar	5K
-N_2O	5K
SiO_2 (descripción general)	No aplica
-Sílice amorfo (pirogénico)	5I, 63, 5X, 5T, 5V, 5R, 5J, 5Q (otros según el uso final, papel, lacas, alimento humano y animales)
-Sílice amorfo (precipitado)	
-Sílice amorfo (en gel)	
TiO_2	5J
-Vía cloruro de Ti	
Especialidades químicas inorgánicas	
Cloruros de fósforo	Ver abajo por especie química
-PCl_3	5I, 5M, 5Q, ME (otros por el uso final, tratamiento de aguas, precursor)
-$POCl_3$ (precursor de pesticidas, fluidos hidráulicos, fármacos, retardantes de flama)	5M, ME, 5H, MA (otros por el uso final, precursor de retardantes de flama, fluidos hidráulicos)
-PCl_5	5M, 5I (también es agente de cloración para producir muchos compuestos intermedios)
Pigmentos inorgánicos sintéticos	5J
-Síntesis	
-Procesamiento posterior del pigmento	
Silicones	5X, 69, 5V, 5R (otros por el uso final, precursor de otros químicos, fluidos, impermeabilizantes)
-Síntesis de cloruro de metilo (CH_3Cl)	5H (los mismos subsectores que los silicones en el caso de plantas dedicadas a su producción)
-Síntesis de monómeros	Los mismos que los silicones
-Síntesis de polímeros	Los mismos que los silicones (estos son propiamente los silicones)
Explosivos	62, 5H

Procesos químicos	Subsectores correspondientes
Cianuros	5H, 5I, ME, 5J (otros por el uso final, aditivos para alimentos, recubrimientos)
Polímeros	
Generalidades	No aplica
-Procesamiento de polímeros (extrusión, pultrusión, moldeo, etc.)	6D, 6J, 6M, MA (aunque la síntesis de la resina (polímero), correspondiente al subsector 5Q o hule, correspondiente al subsector 5R, el procesamiento final es muchas veces quien determina el subsector al que pertenece la empresa. En este caso, atendiendo a la extrusión, moldeo, etc.
Poliolefinas	
-Polietileno	5Q
--LDPE	5Q
--Copolímeros (EVA, EMA, EAA etc.)	5Q
--HDPE	5Q
--LLDPE	5Q
-Polipropileno	5Q
-Poliestireno	5Q, 5X
--GPPS	5Q
--HIPS	5Q
--EPS	5Q
--Elaboración de productos de EPS	6J
-PVC	5Q
--sPVC	5Q
--ePVC	5Q
Poliéster no saturado	5Q
-Elaboración de productos de espumas de poliuretano expandible	6M
Poliéster (PET para fibras)	5Q
Hule sintético producido en emulsión	5R
-ESBR látex	5R, 5X
-ESBR de alto peso molecular de baja viscosidad	5R
Hules sintéticos producidos en solución	5R
-SSBR	5R
-SCB	5R
Fabricación de productos de hule	6D
Poliamidas	5Q
-Generalidades	No aplica
-PA 6	5Q
-PA 66	5Q
Fibras sintéticas	5S (aunque la síntesis de la resina o polímero sea igual, correspondiente al subsector 5Q, el procesamiento final es muchas veces quien determina el subsector al que pertenece la empresa. En este caso con particular atención a la elaboración de fibras sintéticas
-Tipos (poliolefinas, poliamidas, poliésteres, acrilatos, etc.	
-Procesamiento (extrusión en caliente, base solvente, reactiva, formación de filamentos primarios e hilos)	
-Fibras de poliéster (con más detalle)	
-Fibras de poliamidas	
-Fibras acrílicas y modacrílicas	
-Fibras de poliuretano	
-Fibras de vinyon	
-Otras fibras	

Procesos químicos	Subsectores correspondientes
Química orgánica fina	
Generalidades de la IQOF	No aplica
-Procesos y técnicas	Es una descripción general, pueden estar presentes en diferentes subsectores dependiendo del producto que obtienen y su aplicación. (69, 5H, 5J, 5M, 5P, 5X etc.)
-Primeros intermediarios	
-Isómeros y subproductos	
-Configuración de plantas	
-Unidades de operación y equipos	
-Unidades de proceso y operaciones conexas	
-Actividades asociadas	Ver abajo
--Formulación	5P, 5T (En la industria química, existen plantas de síntesis y de formulación, los únicos subsectores que hacen esta división son los de plaguicidas y fármacos)
--Extracción de materiales naturales	64
Productos y fabricantes agrupados pro subsectores	Ver abajo
-APIs	5M (subsector de formulación 5T)
-Vitaminas y aminoácidos	MB (Tal vez en otro)
-Explosivos	62
--TNT	62
--Nitrocelulosa	62
-Agentes modificadores de tensión superficial	MB (Tal vez en otro, como 5W para los usados en detergentes)
-Colorantes y pigmentos orgánicos	5J
-Agentes fluorescentes blanqueadores	5J
-Pesticidas	ME
-Fragancias, aromas y saborizantes	5V
-Retardantes de flama	MB (Tal vez en otro, como 5Q, 5S)
-Plastificantes	5Q
Otros compuestos orgánicos de gran volumen de producción	
Otros compuestos orgánicos de gran volumen de producción	Ver abajo
-Ácido adípico	5H, 5Q, 5S (los dos últimos si la planta está integrada a la producción de poliamidas o fibras de ellas. También se puede considerar un petroquímico secundario, LQ. Otros subsectores en caso de una aplicación final diferente)
-Anhídrido ftálico	5H, 5Q, 5S, (los dos últimos si la planta está integrada a la producción de plastificantes o fibras (de PET por ejemplo). También se puede considerar un petroquímico secundario, LQ. Otros subsectores en caso de una aplicación final diferente)
--Ácido fumárico	5H, 5Q, 5S, (los dos últimos si la planta está integrada a la producción de poliésteres o fibras de ellos. También se puede considerar un petroquímico secundario, LQ. Otros subsectores en caso de una aplicación final diferente, como lacas y pinturas)
Anhídrido maléico	
-Ácido tereftálico	
Negro de humo (en guía de petróleo y petroquímica)	5J, 5R, 5Q, LQ (otros ya que se usa en tintas, llantas, papel)
Alquilos de plomo (en guía de petróleo y petroquímica)	5H, LQ, 67 (son antidetonantes para gasolinas, en México ya no se usan como tales)
Lubricantes (general)	69
Tratamientos superficiales	

Procesos químicos	Subsectores correspondientes
Tratamientos químicos y electroquímicos superficiales	8A, QU
-Introducción y descripción general	8A, QU
-Preparación mecánica	8A, QU
-Tratamientos físicos previos	8A, QU
-Pretratamienos superficiales	8A, QU
--Desengrasado	8A, QU
--Decapado	8A, QU
--Abrillantado	8A, QU
--Desoxidado	8A, QU
-Procesos de terminación químicos	8A, QU
--Fosfatizado	puede ser el 8A aunque también los hay en la industria automotriz
--Pavonado	
--Cobreado	
--Niquelado	
--Niquelado para plásticos	
-Procesos de terminación electroquímicos	8A
--Niquelado	8A
--Cromado	8A
--Cobreado	8A
--Cincado	8A
--Anodizado (de Al)	QU
--Cadminado	8A
--Latonado y acabados en bronce	8A
--Estañado	8A
--Metalizado de plástico	8A
--Electropulido	8A
--Pasivado crómico	8A
--Sellado	8A
--Lacado electrolítico	8A
--Desmetalizado	8A
-Lavado	8A, QU
--Arrastre	8A, QU
--Razón de dilución	8A, QU
--Consumo de agua	8A, QU
-Secado	8A, QU
-Ejemplos de secuencia de operaciones de tratamientos químicos superficiales	puede ser el 8A aunque también los hay en la industria automotriz
-Ejemplos de secuencia de operaciones de tratamientos electroquímicos superficiales	8A, QU

Nota 1: Si un proceso obtiene un producto intermedio o insumo, éste se englobará en el subsector al que pertenece el producto principal.

Nota 2: En algunos casos, el proceso de síntesis química es el mismo para dos empresas que hacen productos a partir del mismo material sintetizado (como los polímeros que se pueden hacer en fibras y en objetos moldeados), por lo que estas empresas, aunque su proceso sea igual (o muy parecido) estarán ubicadas en subsectores diferentes. Si la misma empresa, a partir de un mismo proceso de síntesis química, manufactura diferentes productos (como fibras y objetos moldeados de resinas sintéticas), la empresa podrá estar clasificada en el subsector considerado como principal.

Nota 3: Un solo producto químico puede estar clasificado en un subsector u otro dependiendo de su naturaleza y de su uso. Por ejemplo, el $(NH_4)_2SO_4$ es una sal inorgánica (5I) pero su principal uso es como fertilizante (5N).

Nota 4: Algunos compuestos químicos son producidos (o recuperados) por procesos de un subsector diferente. Por ejemplo, el H_2 se puede recuperar del gas de alto horno.

Nota 5: Algunos procesos químicos se pueden anexar a otros procesos de otros sectores o del mismo sector. Por ejemplo, en el tostado de pirita, puede estar asociado un proceso de recuperación de azufre y producción de ácido sulfúrico.

Nota 6: El subsector MB puede incluir prácticamente cualquier proceso químico ya que muchas de las reacciones de síntesis se llevan a cabo mezclando 2 o más corrientes. Por lo general se clasifica una industria en él si no se sabe exactamente en donde más puede estar incluido y ésta lleva una reacción mediante la mezcla de reactivos.

Ya que a lo largo de los procesos descritos, se tienen equipos de combustión en donde los gases producidos dependen (principalmente) del combustible usado, en el anexo III de esta guía se muestra una recopilación de los contaminantes característicos producidos según éste, de acuerdo con la base de datos SPECIATE 4.2 de la EPA, cuándo en el texto se haga la referencia "gases de combustión que dependen del combustible utilizado", la especiación de éstos se puede consultar en dicho anexo. En el anexo II se pueden consultar los factores de emisión del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4, N_2O).

Los procesos productivos que se describen en esta guía tienen propósitos ilustrativos siendo responsabilidad del usuario reportar el proceso que corresponda a su instalación con los detalles que este contiene

A continuación se presentan los principales errores identificados en las Secciones de las COAs reportadas por la Industria Química del 2005 al 2009:

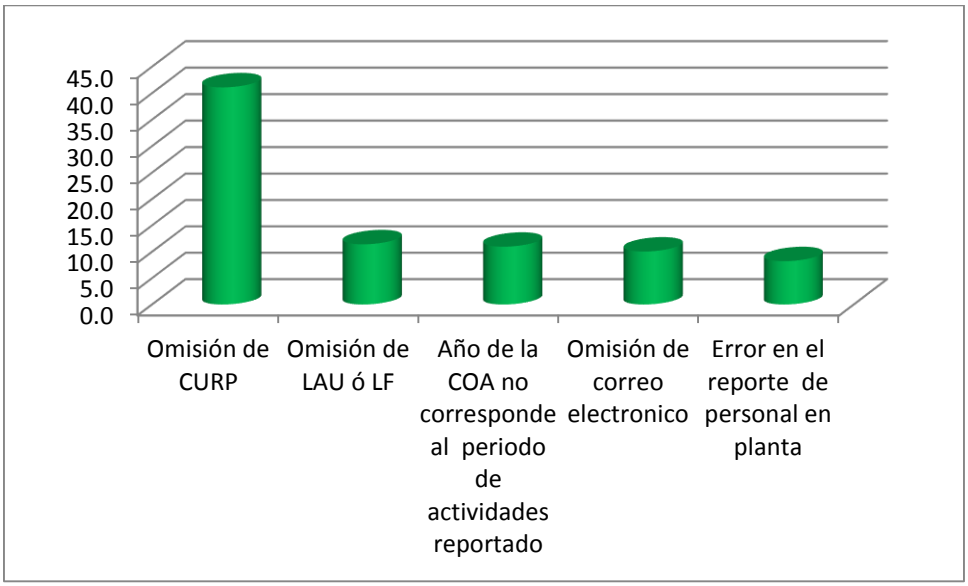


Figura 1. Errores más frecuentes en Datos de Registro de la COA (%)

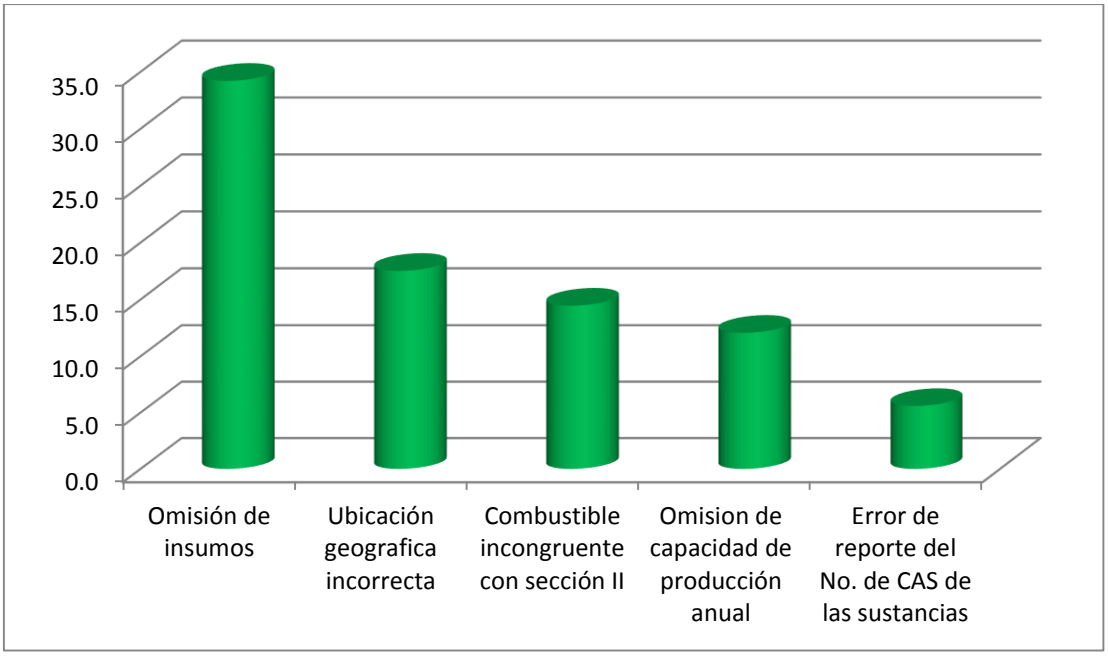


Figura 2. Errores más frecuentes en la Sección I de la COA (%)

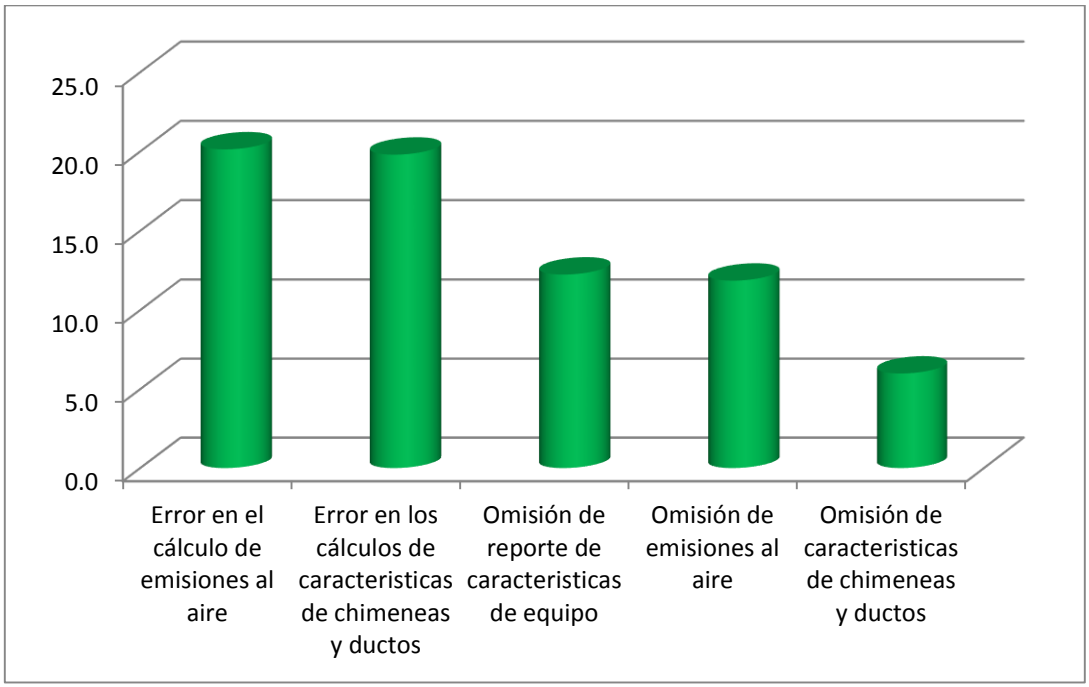


Figura 3. Errores más frecuentes en la Sección II de la COA (%)

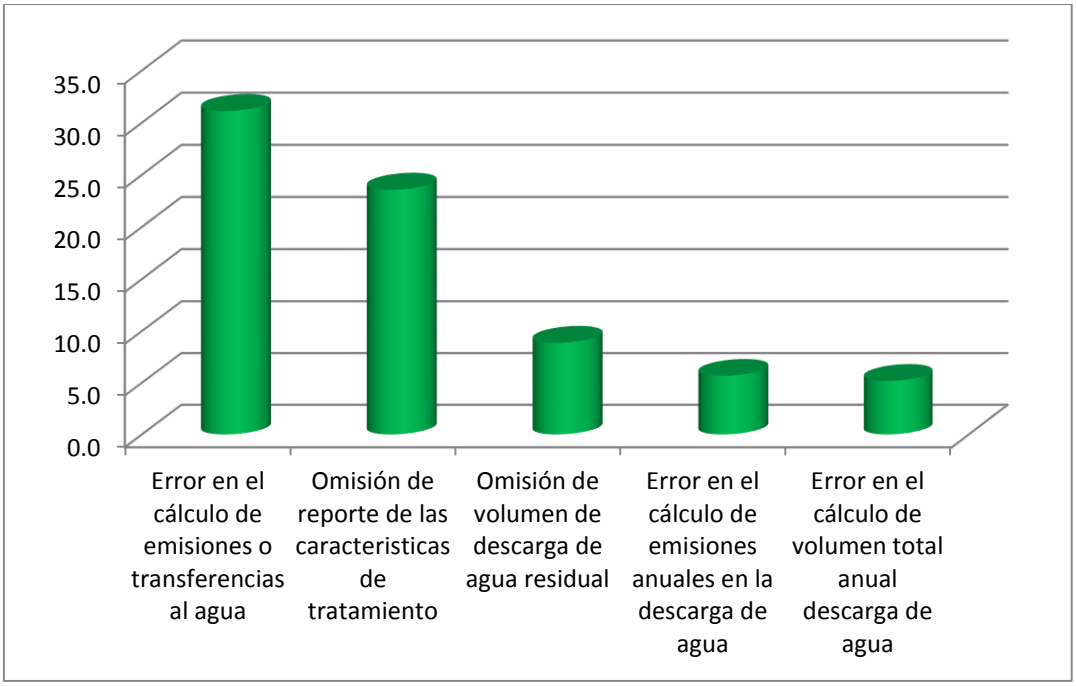


Figura 4. Errores más frecuentes en la Sección III de la COA (%)

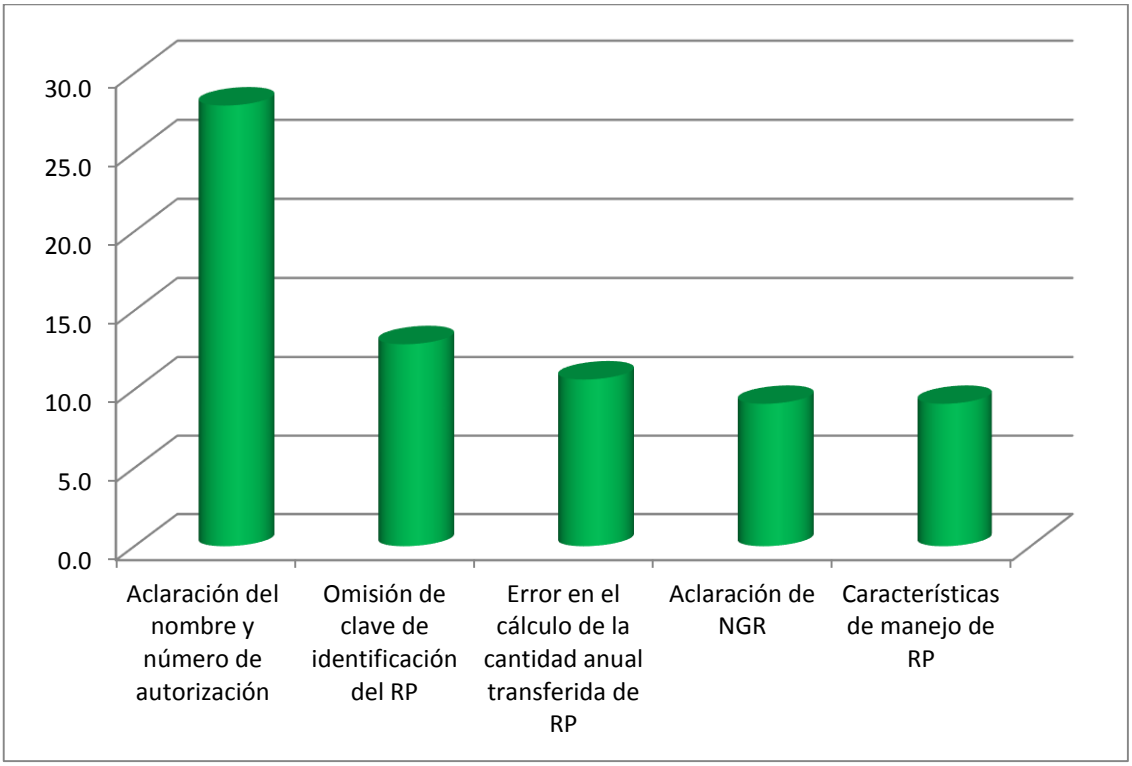


Figura 5. Errores más frecuentes en la Sección IV de la COA (%)

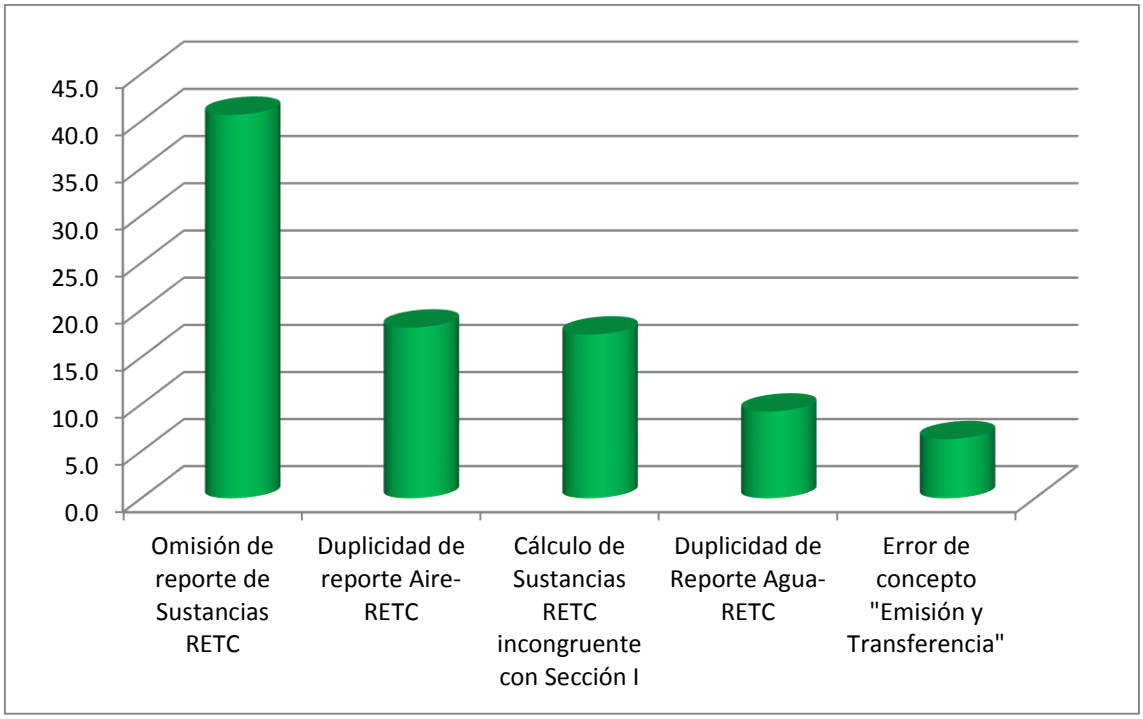


Figura 6. Errores más frecuentes en la Sección V de la COA (%)

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS PROCESOS DEL SECTOR

CLORO ÁLCALIS

La producción industrial de cloro (Cl_2) y compuestos alcalinos (NaOH, KOH), se lleva a cabo actualmente mediante la electrolisis de una solución de sales (NaCl y KCl). Las principales tecnologías utilizadas son la de electrolisis de celda de diafragma, de celda de membrana y de celda de mercurio (BREF, 2000).

Los procesos de celda de diafragma y de celda de mercurio se desarrollaron y patentaron a finales del siglo XIX mientras que el proceso de membrana es mucho más reciente (1970). Cada uno representa una forma diferente de mantener el cloro gas, producido en el ánodo, separado del hidrógeno y la sosa caustica o potasa producida en el cátodo, de forma directa o indirecta.Esta forma de producción representa el 95% del total de cloro gas utilizado en el mundo (BREF, 2000).

El cloro gas fue sintetizado por primera vez en 1800 por Cruickshank por medios electroquímicos, aunque fue algunos procesos de blanqueado, tuvo poca importancia industrial y económica hasta que fue posible elaborar a nivel industrial electrodos de grafito en 1892. Estos dos desarrollos hicieron posible la producción a gran escala del cloro gas y de manera simultánea de los álcalis correspondientes. En 1885 se

desarrolló el proceso de diafragma de celda o celda de Gruesheim y en 1892 la de celda de mercurio, también llamada Castner-Kellner (Ullmann, 1996).

En1970 se desarrollaron los ánodos de titanio activado para sustituir a los de grafito, estos se empezaron a usar directamente en el proceso de membrana y después también en los de mercurio y diafragma.

El consumo de cloro gas (Cl_2) se incremento exponencialmente durante el siglo XX dado el desarrollo de lo que hoy conocemos como industria química. Actualmente el uso de este elemento se divide, en general en las siguientes aplicaciones (Lindley, 1997):

1. El 80% aproximadamente se utiliza en la industria química orgánica, como en la síntesis de cloruro de vinilo monómero, clorometano, fosgeno, solventes orgánicos clorados (como el 1,1,1 tricloroetano, el tetracloro eteno) derivados oxigenados, precursores e intermediarios para la síntesis de pesticidas y productos farmacéuticos.
2. Cerca del 15% se utiliza en la industria química inorgánica, como en la síntesis del hipoclorito (generalmente de sodio), ácido clorhídrico, cloruros de metales entre otros.
3. Cerca del 4% en usos directos, como en plantas de tratamiento de aguas y de elaboración de pulpa de celulosa y papel.

Dadas las características del cloro (Cl_2) y el riesgo que representa esta sustancia, es muy común que se produzca en la misma instalación donde se utiliza o que éstas estén cerca una de la otra. Los álcalis producidos son considerados como subproductos aunque su importancia los hace valiosos hoy en día (Lindley, 1997).

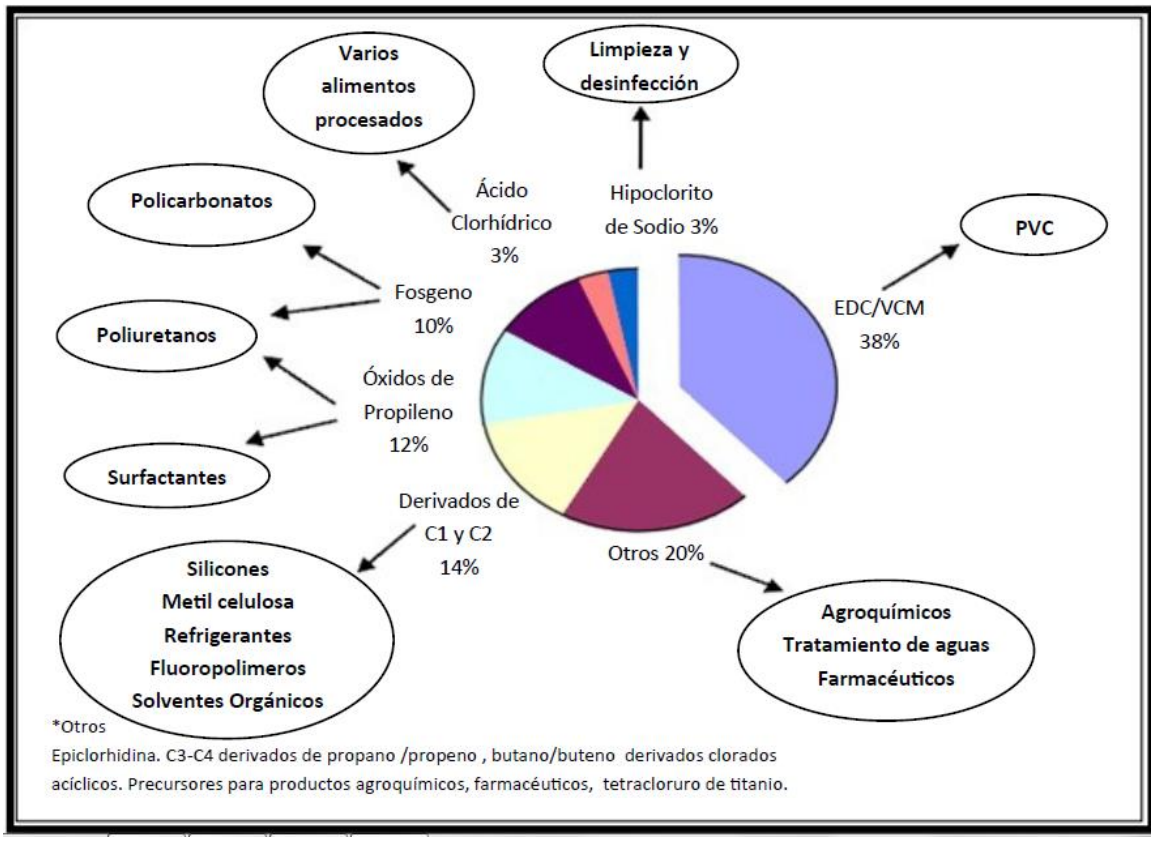


Figura 7. Usos y aplicaciones del cloro gas (Cl_2), tomada de (BREF, 2000), con información de (EuroChlor, 1997)

La producción del hidróxido de sodio, va de la mano con la producción de cloro gas en una tasa de 40/35.45 que corresponde a 1.128, lo que quiere decir que por cada tonelada de cloro gas obtenida, se generan 1,128 toneladas de NaOH. Este insumo usualmente se vende en solución acuosa al 50% y se puede almacenar por periodos largos de tiempo y transportar grandes distancias, los usos de este producto son muy diversos, entre los cuales tenemos.

1. Síntesis de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos,
2. En la industria metalúrgica, Alúmina/Aluminio,
3. Papel y pulpa de celulosa,
4. Textiles,
5. Jabones y detergentes,
6. Tratamiento de aguas,
7. Productos de consumo general.

La producción conjunta de álcalis y cloro representa un problema en la industria ya que ambos productos tienen dinámicas de mercado muy diferentes y además, estas son cambiantes. Dependiendo de cuál es la demanda dominante, se puede ver al otro como un subproducto de menor valor y es difícil que la demanda de ambas coincida con la producción de ambos. Por tal motivo, los precios de estos productos pueden tener variaciones muy fuertes, por ejemplo, en casos de sobre oferta, la sosa

caustica puede bajar a un intervalo de precios de 20 a 30 USD por tonelada, mientras que en el caso contrario, puede haber precios de hasta 300 USD por tonelada (EuroChlor, 1997).

En la Unión Europea, la gran mayoría del cloro gas producido es consumido en ella misma, ya que transportar cloro gas representa costos y riesgos que se prefiere no tener, mientras que los Estados Unidos de América, lo exporta preferentemente en forma de DCE (dicloro etano), ya que tiene mejores condiciones para producirlo (electricidad, etileno y sal baratos). El DCE es precursor del CVM (cloruro de vinilo monómero) (EuroChlor, 1997).

Respecto a los álcalis, los Estados Unidos de América es un gran exportador, la Unión Europea ha mantenido un balance entre su producción y consumo, siendo un importador neto de las cantidades extra requeridas al ajustar su industria a la demanda de cloro gas, Australia y el sur de Asia son importadores de grandes volúmenes de DCE y de álcalis (EuroChlor, 1997).

El aumento de capacidad de producción en el medio oriente y en algunos países del sur de Asia, tarde o temprano modificara las rutas de comercio actuales aunque para el caso de Europa estos cambios no serán de mucho impacto por las características del mercado interno antes mencionados (EuroChlor, 1997).

El hidrógeno es otro subproducto generado en el proceso, (28kg por tonelada de cloro gas producido) éste se utiliza generalmente como combustible en sitio o se envía como tal a otras compañías. En plantas químicas integradas se utiliza para producir amoniaco, metanol, acido clorhídrico, peróxido de hidrógeno entre otros productos (BREF, 2000).

Las entradas y salidas de la producción de cloro gas y álcalis dependen en buena medida de la tecnología de celda utilizada. Dado que se necesita una gran cantidad de energía eléctrica en estos procesos, que son de los mayores consumidores en toda la industria, ésta se puede considerar como otra materia prima.

La contaminación con dioxinas, furanos y mercurio del suelo y agua han sido los aspectos ambientales de mayor relevancia durante muchos años de esta industria química (BREF, 2000).

El proceso de celda de mercurio, durante años, ha sido una fuente de contaminación ambiental importante ya que parte del mercurio se pierde durante el proceso y es liberado al aire, agua, productos y desechos sólidos. El mercurio inorgánico puede metabolizarse por bacterias anaeróbicas para dar origen al metil mercurio que es altamente tóxico y bio acumulativo en la cadena alimenticia (BREF, 2000).

De todos los sectores industriales existentes hoy en día, éste ha sido el que más mercurio utiliza y uno de los que más lo emiten como contaminante, estando solo atrás del sector de generación de energía eléctrica (plantas de carbón), incineradores de desechos sólidos municipales y residuos peligrosos. Lo mismo se ha observado

en el caso de los Estados Unidos de América. Según los datos de la unión Europea, (países del occidente) se emiten de 2 a 3 g de Hg por tonelada de cloro gas (EuroChlor, 1997).

A continuación se darán más detalles de las 3 tecnologías (procesos) existentes hoy en día para producir cloro gas, hidrógeno y álcalis.

PRODUCCIÓN ELECTROLÍTICA DE CLORO GAS (HIDRÓGENO Y ÁLCALIS)

Como ya se mencionó, existen 3 procesos básicos para generar cloro y en cada uno de ellos, se genera adicionalmente hidrógeno y álcalis mediante una reacción electrolítica. En el ánodo (+) los iones cloruro se oxidan para formar cloro gas (Cl_2). En el cátodo (-), para el caso del proceso de mercurio, se forma una amalgama de Na/Hg y posteriormente ésta se descompone en otra celda dando origen a iones OH^- y H_2, para los procesos de diafragma y de membrana, los iones hidroxilo y el hidrógeno se forman directamente (BREF, 2000), (USEPA, 1993q).

Para los 3 procesos anteriores, la reacción de disolución, para el caso del cloruro de sodio es la siguiente:

$$\mathrm{NaCl} \longrightarrow \mathrm{Na^+ + Cl^-}$$

La reacción iónica en el ánodo es la siguiente:

$$\mathrm{2Cl^-_{aq} \longrightarrow Cl_2(g)}$$

La reacción iónica en el cátodo es la siguiente:

$$\mathrm{2Na^+_{aq} + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2Na^+_{aq} + 2OH^-_{aq} + H_2(g)}$$

La reacción global es:

$$\mathrm{2Na^+_{aq} + 2Cl^-_{aq} + 2H_2O \xrightarrow{E.E.} 2Na^+_{aq} + 2OH^-_{aq} + Cl_2(g) + H_2(g)}$$

Cada proceso se diferencia de los otros a partir de la forma de mantener separado el cloro producido en el ánodo de la sosa caustica (o potasa según el caso) y el hidrógeno producido, de forma directa o indirecta (Ullmann, 1996). Los 3 procesos se pueden comparar en la siguiente figura:

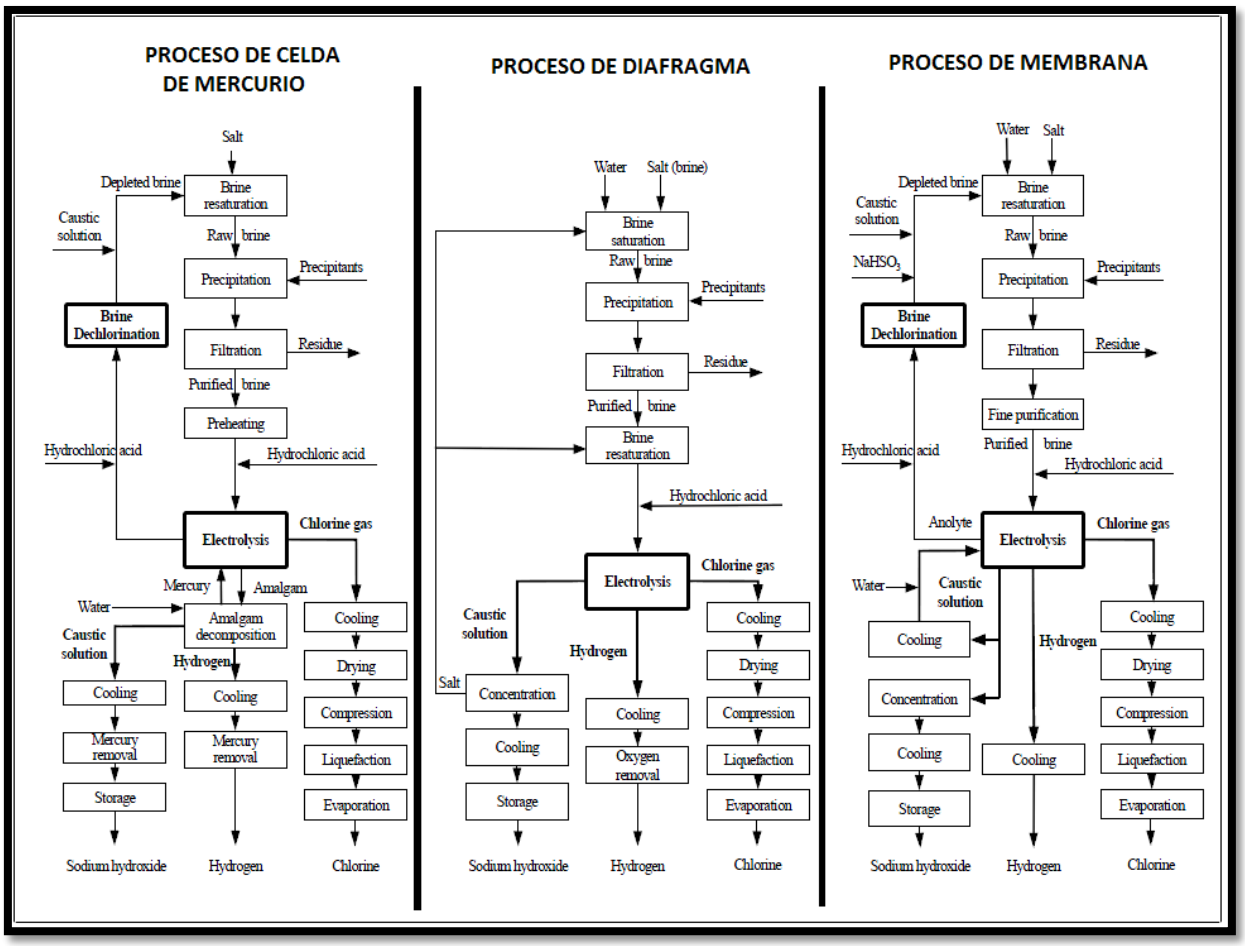


Figura 8. Esquemas de los 3 procesos para producir cloro gas a gran escala, adicionalmente también se obtiene hidrógeno y álcalis. Tomada de (BREF, 2000)

Las celdas electrolíticas utilizadas en cada proceso tienen un diseño diferente, además de que éstas son las que determinan las etapas de proceso necesarias antes y después de ellas, en la figura siguiente se muestra un esquema simplificado de ellas.

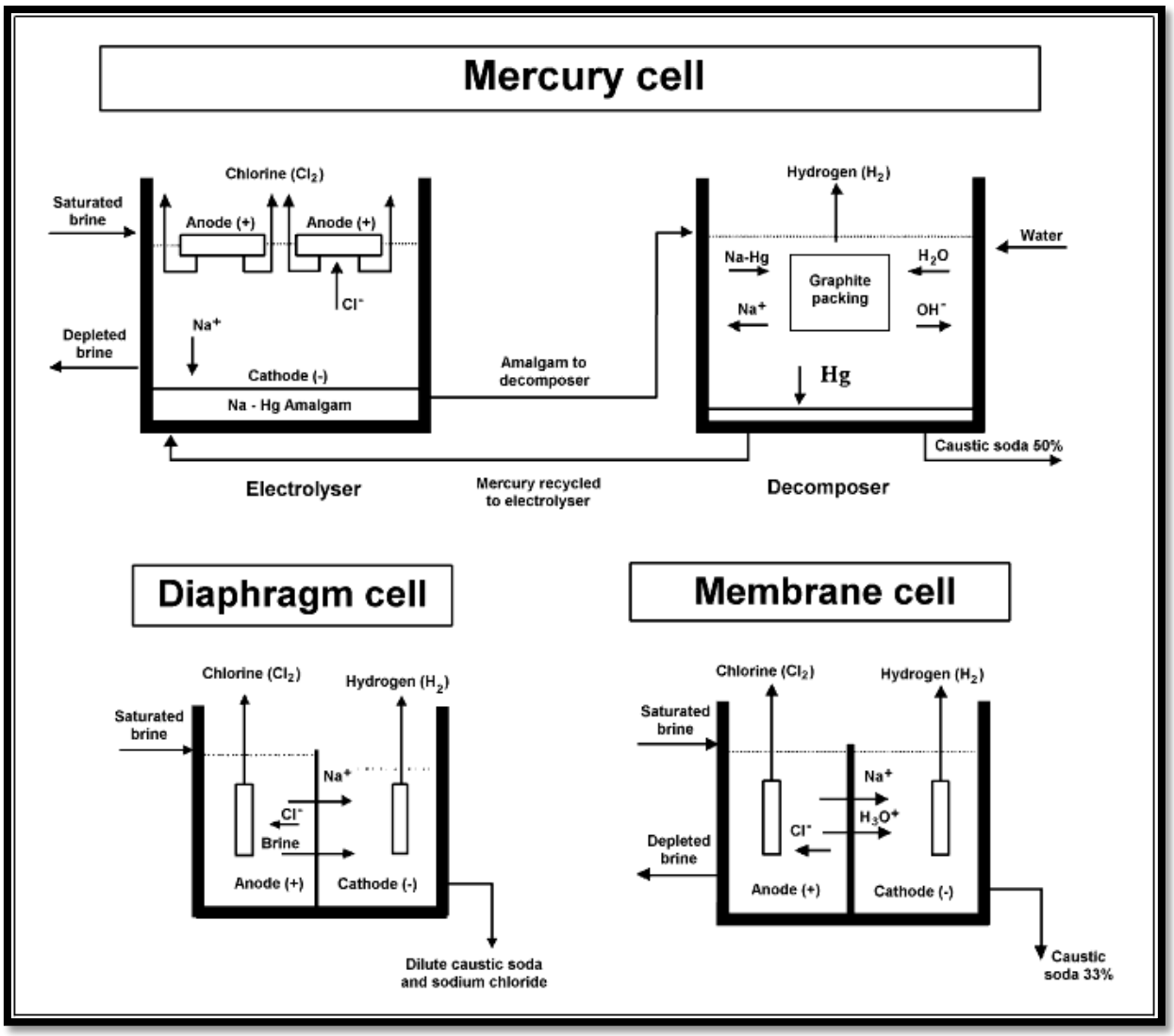


Figura 9. Celdas electrolíticas utilizadas en los procesos de mercurio, diafragma y membrana para producir cloro gas, álcalis e hidrógeno, tomada de (BREF, 2000)

Celda de mercurio (celda primaria y de descomposición)

En uso en Europa desde 1892, para fines de 1999 responsable del 58% de la producción de cloro gas utilizado en los países de Europa Occidental. Como ya se ha visto, el proceso de celda de mercurio utiliza 2 celdas. En la primera (brine cell), el mineral de sal purificado llega con un contenido aproximado de 25% de NaCl, éste fluye a trabes de un paso elongado ligeramente inclinado. En la parte inferior de la celda hay una película de mercurio que fluye, constituyendo el cátodo de la celda, mientras que el ánodo está suspendido en la parte superior (BREF, 2000).

La corriente eléctrica en la celda descompone la sal, liberando el cloro gas (Cl_2) en el ánodo y el sodio metálico en el cátodo, el gas cloro se acumula en la parte superior y es descargado al tren de purificación posterior. Conforme el sodio se genera en la superficie del mercurio, se forma una amalgama (BREF, 2000).

La concentración de sodio en ésta se mantienen entre el 0.2 al 0.4% en peso, para que la amalgama pueda fluir libremente hacia otra celda electrolítica (o reactor electrolítico) denominado “decomposer o denuder” (celda de descomposición), en donde se hace reaccionar con agua en presencia de grafito como catalizador y cátodo (la amalgama es el ánodo) para formar una solución de hidróxido de potasio e hidrógeno gas. El mercurio, libre de sodio es recirculado entonces a la primera celda electrolítica para repetir el proceso. La reacción parcial que se lleva a cabo en la primera celda electrolítica es la siguiente (Kirk-Othmer, 1991):

$$2\mathrm{Na}^{+} + 2\mathrm{Cl}^{-} + 2\mathrm{Hg} \longrightarrow 2\mathrm{Na} - \mathrm{Hg} + \mathrm{Cl}_2(\mathrm{g})$$

La reacción parcial en la celda de descomposición es la siguiente:

$$2\mathrm{Na} - \mathrm{Hg} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \longrightarrow 2\mathrm{Na}^{+} + 2\mathrm{OH}^{-} + 2\mathrm{H}_2(\mathrm{g})$$

El anolito que sale de la celda está saturado con cloro por lo que es necesaria una etapa de descloración antes de ser reciclado. El hidróxido de sodio es producido a una concentración aproximada entre el 50% (común) hasta valor máximo de 73% (Ullmann, 1996).

Para la operación la celda de mercurio (1ra celda) depende del sobre potencial del hidrógeno en comparación con el mercurio para lograr un equilibrio que favorezca la generación del sodio en vez del hidrógeno, sin embargo, pueden producirse impurezas debido a la existencia de puntos en la superficie del mercurio que no tengan, por alguna razón, la protección del sobre voltaje necesario y así producir hidrogeno en el cloro gas (el hidrógeno puede formar mezclas explosivas con el cloro cuando su concentración es mayor al 4% en peso en la mezcla, igual que en el aire). La presencia de pequeñas concentraciones de ciertos metales como el vanadio, pueden generar las condiciones necesarias para generar hidrógeno (BREF, 2000).

Las celdas de mercurio son operadas para mantener una concentración de 21 a 22% de sal en el licor gastado descargado de la primera celda (el reactor electrolítico o electrolizador como también se le conoce). Esto corresponde a la descomposición del 15 al 16% de la sal durante un paso. Una mayor descomposición resulta en un decremento de la conductividad de la mezcla lo que lleva a un mayor gasto de energía (BREF, 2000).

En plantas actuales, la salmuera gastada, es desclorada, re saturada con sal sólida y regresada como alimentación de la celda primaria. Algunas instalaciones hacen purgas para evitar la acumulación de impurezas, principalmente sulfatos (BREF, 2000).

El electrolizador se opera entre 70 a 80ºC para optimizar la conductividad y la fluidez de la amalgama de Hg-Na. Esto se logra calentando la solución de alimentación y por el calor generado por el paso de la corriente eléctrica. Los ánodos utilizados en la 1ra celda originalmente eran hechos de grafito, pero a partir de finales de los años

1960 se desarrollaron ánodos cubiertos de dióxido de Rutenio (RuO_2) y dióxido de titanio (TiO_2), lo que permite reducir el consumo de energía en un 10% y alargar considerablemente la vida de los electrodos. Recientemente se han hecho desarrollos enfocados en mejorar la generación y liberación de los gases al mejorar la geometría del ánodo para reducir las pérdidas óhmicas, incrementar la homogeneidad de la mezcla y aumentar de paso, la vida del ánodo. El electrolizador completo esta eléctricamente aislado completamente aislado para impedir pérdidas de corriente a tierra, usualmente varios de estos equipos se colocan en serie de tal forma que los cátodos de un electrolizador se conectan a los ánodos del siguiente. Las celdas individuales se pueden "puentear" (by-passed) para propósitos de mantenimiento y reemplazo (BREF, 2000).

Las celdas de descomposición pueden ser horizontales o verticales (denuders), que básicamente son celdas primarias de circuito corto electrolíticas, el catalizador usado es grafito, usualmente activado por óxidos de hierro, níquel o cobalto o por carburos de molibdeno o tungsteno. Se operan entre 90 a 130ºC, debido a la energía generada por las reacciones químicas ocurridas (BREF, 2000).

Este proceso genera gas cloro prácticamente libre de oxígeno y una solución de 50% en concentración de NaOH, sin embargo, opera a un voltaje mayor que el proceso de diafragma y membrana y por lo tanto usa más energía (sin contar la requerida para concentrar la solución de sosa). Otro inconveniente es que se necesita que la solución de alimentación no contenga metales que puedan propiciar la generación de hidrógeno en el ánodo (riesgo de explosión) y representa un riesgo ambiental inherente al trabajar con mercurio, cuyas pérdidas acaban en el medio ambiente (BREF, 2000).

Celda de diafragma

Fue inventado en los Estados Unidos de América en 1880, siendo el primero de los 3 procesos industriales a gran escala para producir gas cloro y álcalis a partir de sal (NaCl o KCl). En este país todavía es el proceso responsable de la mayor parte de aproximadamente el 70% de la producción. A diferencia del proceso de mercurio, todas las reacciones se dan en una sola celda y los efluentes generados contienen sal y sosa custica. Un diafragma es utilizado para separar el cloro gas liberado en el ánodo y el hidrógeno y la sosa caustica producidos en el cátodo. El diafragma impide que se mezcle el cloro gas y el hidrógeno generando mezclas explosivas, además de impedir que la sosa reaccione con el cloro para generar hipoclorito de sodio (NaClO), que posteriormente reaccionaria para formar clorato de sodio ($NaClO_3$), (Kirk-Othmer, 1991).

El diafragma usualmente se hace de asbestos y separa el anolito del catolito. La solución purificada de sal entra al compartimiento del ánodo y percola a través del diafragma hacia la cámara catódica. La tasa de percolación se controla mediante el nivel en el compartimiento del ánodo para mantener una cabeza hidrostática previamente calculada. Los límites de operación los determina la concentración buscada de sosa caustica en el catolito y la presión de contraflujo de los iones

hidroxilo del catolito al anolito, lo que disminuye la eficiencia de consumo energético (Kirk-Othmer, 1991).

En la celda de diafragma, la solución con cerca del 25% de NaCl se descompone al 50% de su composición original, comparado con el 16% en las celdas de mercurio, la temperatura de operación dadas las reacciones y la resistencia eléctrica es de 80 a 99ºC (BREF, 2000).

Cuando se utilizaban ánodos de grafito, el diafragma se hacía inoperable después de 90 a 100 días, ya que partículas de grafito tapaban el diafragma, ahora el problema se ha resuelto ya que se usan ánodos de metal, aumentando la vida útil del diafragma a más de un año. El cambio de materiales del diafragma también ha contribuido a aumentar su vida útil. Al inicio, se hacían solo de asbestos por ser un material inerte químicamente, abundante y barato, sin embargo, iones de calcio y magnesio rápidamente se incrustan en este material y con el tiempo contribuyen a la destrucción del diafragma. Actualmente los asbestos se mezclan con fibras de polímeros fluorocarbonados (75% asbestos, 25% polímeros), éstos últimos estabilizan al asbesto, haciéndolo más estable y permitiendo un menor consumo de energía al reducir el voltaje necesario para operar, además permiten el uso de un ánodo expandible. Los asbestos blancos (fibras de crisotilo) son los únicos utilizados en celdas de diafragma por sus características (Ullmann, 1996), (Kirk-Othmer, 1991).

Las celdas pueden ser construidas en forma mono polar o bipolar aunque esto solo se refiere a su diseño, ya que ambas tienen dos polos eléctricos para operar. El diseño mono polar es aquel que tiene al ánodo y cátodo dispuestos en paralelo, por lo que todas las celdas tienen el mismo voltaje (3 a 4V), en empresas de la Unión Europea se han dispuesto hasta 200 celdas en un solo circuito. Las celdas bipolares tienen unidades dispuestas de tal forma que el ánodo de una celda esta directamente conectado al cátodo de la siguiente, minimizando así la pérdida de voltaje entre una y otra, estas unidades se conectan por lo tanto, en serie. En la industria actual, hay más celdas mono polares que bipolares (Ullmann, 1996).

Todas las celdas de diagrama producen un licor que contiene 11% de sosa caustica y 18% de NaCl, la solución se evapora para llegar a una concentración de 50% de sosa caustica, en estas condiciones la sal (NaCl) precipita dejando una concentración de 1 a 1.5% en peso. La sal recuperada es muy pura y en muchos casos se recicla al proceso, en algunos casos se usa como materia prima para procesos de mercurio y de membrana, esta característica hace que sea práctico tener plantas integradas con 2 o 3 tipos de celdas (diafragma, mercurio y membrana (BREF, 2000).

La precipitación de hidróxidos de calcio y magnesio en el catolito puede provocar obstrucciones. Se usa ácido clorhídrico para remover CO_2, para reducir el reflujo de iones hidroxilo a la cámara del ánodo y evitar la formación de ácido hipocloroso (BREF, 2000).

Las celdas de diafragma operan a un voltaje menor que las de mercurio y pueden manejar alimentaciones menos puras, generando subproductos que son útiles para celdas de membrana y de mercurio. El uso de asbestos hace que las emisiones de estos materiales sean un aspecto ambiental notable en este proceso (BREF, 2000).

Para sustituir los asbestos, a partir de los años 1980 se han hecho investigaciones que desde hace algunos años, han resultado en la creación de materiales sustitutos, algunas compañías ya operan con celdas de diafragmas libres de asbestos, utilizando principalmente PTFE o poli(tetrafluoretileno) que es su nombre químico real). De igual forma, se ha hecho investigación para mejorar los recubrimientos catódicos de la celda y así disminuir el consumo de energía.

La disminución en la cantidad de asbestos usados para elaborar las celdas de diafragma ha contribuido para disminuir la emisión de asbestos, tanto en la etapa de construcción de los equipos como durante su operación. El cambio del grafito en los electrodos por metales recubiertos evita la generación partículas de grafito y sales de plomo en los efluentes (USEPA, 1993q).

Celda de membrana

En la década de los 1970s el desarrollo de membranas de intercambio de iones posibilitó una nueva tecnología para producir cloro gas: el proceso de electrolisis con membranas. A principio de los 1970s la compañía DuPont desarrolló las primeras membranas de este tipo (Nafion), posteriormente otras compañías hicieron lo propio, Asahi Glass (Flemion) instaló la primera planta de celda de membrana en Japón en 1975. Dadas las regulaciones ambientales de este país, se prohibieron las celdas de mercurio y durante los años 1980s se hizo una instalación masiva de plantas de celda de membrana para cubrir la demanda de cloro gas y álcalis (Kirk-Othmer, 1991).

Actualmente es la tecnología más prometedora en esta industria y la que es objeto de mayores innovaciones en diversos aspectos de su proceso, con el tiempo se espera que reemplace a las otras dos. Desde 1987 todas las plantas nuevas de cloro álcalis son de este tipo, el reemplazo es lento debido a la larga vida de este tipo de instalaciones y al alto costo asociado con el paro, fin de operaciones, manejo de residuos, demolición y construcción de la nueva planta de celdas de membrana (BREF, 2000).

En este proceso, el ánodo y el cátodo están separados solo por una membrana impermeable al agua pero permeable a los iones. La solución con el mineral de sal fluye hacia el compartimiento del ánodo en donde los iones cloro se oxidan a cloro gas. Los iones de sodio migran a través de la membrana hacia el compartimiento del cátodo en donde se encuentra con una solución de sosa caustica que típicamente está entre 32 a 35% en peso, esto se logra al recircular esta solución antes de descargarla de la celda. La membrana evita la migración de iones de cloro del compartimiento del ánodo hacia el compartimiento del cátodo; además la solución de sosa no contiene sal como en el proceso de diafragma. La solución gastada se

descarga del compartimiento del ánodo y se vuelve a saturar adicionando sal. Si se necesita, para alcanzar la concentración de 50% de sosa, se envía a un evaporador que funciona con vapor (BREF, 2000).

El material del cátodo usado en celdas de membrana puede ser de acero inoxidable o níquel. Los cátodos son cubiertos con un catalizador que es más estable que el sustrato, que incrementa el área superficial y reduce el sobre voltaje necesario. Los materiales de recubrimiento suelen ser mezclas de Ni-S, Ni-Al y Ni-NiO así como otras de los metales del grupo del níquel y el platino (familia 10, metales de transición). Los ánodos utilizan el mismo tipo de materiales (EuroChlor, 1997).

Las membranas son hechas de polímeros perfluorados, pudiendo tener desde una a 3 capas, dos son lo común. Una de las capas consiste en un polímero perfluorado con grupos sulfónicos como sustituyentes y se encuentra del lado del ánodo, otra capa tiene grupos carboxílicos como sustituyentes y se encuentra del lado del cátodo. Para darle soporte estructural, se integran fibras hechas de poli(tetrafluoruro etileno) o PTFE. La vida útil de estas membranas es entre 2 y 5 años (EuroChlor, 1997).

Este proceso genera sosa caustica muy pura y utiliza menos energía que los otros procesos, además no se utilizan materiales inherentemente peligrosos como mercurio o asbestos. Algunas de las desventajas son que la solución de sosa se tiene que concentrar para ciertas aplicaciones, el gas cloro necesita ser purificado para eliminar el oxígeno y la alimentación necesita ser muy pura, lo que significa costos adicionales que dependen de la calidad de la materia prima. Las celdas pueden ser mono polares y bipolares en cuanto a su configuración (igual que las que se explicaron para las de diafragma) aunque el número de celdas conectadas en un mismo circuito es limitado (Ullmann, 1996).

Además de las celdas (previamente explicadas), que son en sí el corazón de todo el proceso a tal grado que lo identifican y determinan, existen otros procesos auxiliares, comunes a las tecnológicas de mercurio, diafragma y membrana que se encargan de preparar la alimentación y los productos obtenidos para hacerlos adecuados, además de manejar impurezas y disminuir el impacto ambiental de esta industria, estos se describen también a continuación (Ullmann, 1996).

Descarga de sal y almacenamiento

La salmuera se hace generalmente disolviendo sal en agua o en salmuera gastada, la sal puede ser de roca, sal de grano sólida, sal “solar” (obtenida por evaporación usando el sol) o sal de vacío (Ullmann, 1996).

Por lo general la sal es guardada en bodegas con techo y algunas veces, con sistemas sellados para evitar la contaminación, la sal de alta pureza obtenida de procesos de vacío necesita ser bien protegida (Ullmann, 1996).

Purificación de la salmuera

Para los procesos de mercurio y diafragma se tiene una etapa primaria de purificación y en el de membrana una primaria y una secundaria. Esta operación se hace necesaria para evitar componentes indeseables (como sulfatos, iones de Ca, Mg y metales) interfieran en el proceso electrolítico. La calidad de la materia prima y los requerimientos de calidad de cada tecnología son los que determinan la complejidad de la unidad de purificación o tratamiento (Ullmann, 1996).

Precipitación. Usualmente es la primera etapa de purificación, se usa carbonato de sodio e hidróxido de sodio para precipitar los iones de calcio y magnesio como carbonato de calcio ($CaCO_3$) e hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$). Los metales presentes (Fe, Ti, Mo, Ni, Cr, V, W, entre otros) también precipitan como hidróxidos durante la operación. Usualmente se pide a los proveedores de sal que el producto venga "libre" de estos contaminantes. El sulfato de sodio se controla adicionando cloruro de calcio ($CaCl_2$) o sales de bario para eliminar los aniones al precipitarlos como sulfato de calcio ($CaSO_4$) o de bario ($BaSO_4$). La precipitación del sulfato de bario puede darse en el mismo equipo o etapa que la del carbonato de calcio y el hidróxido de magnesio, sin embargo la precipitación del sulfato de calcio requiere de condiciones diferentes y un equipo adicional (Ullmann, 1996).

Filtración. Las impurezas precipitadas se eliminan por sedimentación, filtración o la combinación de las dos. La torta de filtrado tiene concentraciones de 50 a 60% en sólidos aunque se puede llegar a concentraciones de 60 a 80%. Los filtros usados son de tambor rotatorio, de vacío o centrífugos. La salmuera debe de tener menos de 2mg/L de Ca, menos de 1mg/L de Mg y menos de 5g/L de sulfatos (Ullmann, 1996).

Unidad de purificación secundaria. Para proporcionar una pureza adecuada a las celdas de membranas, la salmuera de alimentación debe de ser purificada en un grado mayor. La unidad secundaria de purificación consiste en un circuito de filtración fina y ablandamiento en una unidad de intercambio de iones que consta de las siguientes partes (BREF, 2000):

- La filtración secundaria consiste generalmente en filtros de placas o de hojas de presión (Con o sin capa a base de celulosa) para eliminar substancialmente la materia suspendida y proteger la membrana de la celda electrolítica.
- El tratamiento de resina de intercambio de iones está diseñado para disminuir la concentración de metales alcalinotérreos a partir por billón, sulfatos y otras impurezas. Estas especificaciones pueden variar si se requiere operar a baja densidad de corriente (menos de $4kA/m^2$) o a alta intensidad, para el último caso, las especificaciones son más estrictas que para el primero.
- La regeneración de resina se hace periódicamente con soluciones de ácido clorhídrico y de hidróxido de sodio de alta pureza. Mientras una torre es regenerada, la otra entra en operación.
- Otra torre de resina celante puede instalarse pero en algunos casos no es necesaria.

Control del tricloruro de nitrógeno (NCl_3). Además de los sulfatos y los iones de calcio y magnesio, la salmuera puede contener iones de amonio o nitrógeno orgánico que acaba por convertirse en NCl_3 en la celda electrolítica. Si se concentra en forma líquida corriente abajo del proceso, puede explorar con consecuencias desastrosas.

Las fuentes de nitrógeno están en la sal y en el agua utilizada para formar la salmuera, ya que en éstas puede haber sales de amonio y nitratos, el uso de ferrocianuros para evitar la aglomeración de la sal al ser transportada es otra fuente de nitrógeno. Si se usa agua cruda en el proceso, se puede tener otra importante fuente de nitrógeno. La concentración total de nitrógeno en la salmuera debe de ser vigilada regularmente (BREF, 2000).

Existen varias formas de lidiar con este problema, una muy recomendable es utilizar sal de vacío de alta pureza, lo que reduce o incluso impide la formación de NCl_3, evitar el uso de ferrocianuros en la sal. La cloración a pH arriba de 8.5 o tratamientos con hipoclorito es capaz de destruir las sales de amonio, lo que impide la formación de tricloruro de nitrógeno (BREF, 2000).

Si ya se ha formado, el uso de filtros de carbón activado para atrapar el NCl_3 y convertirlo en N_2 y Cl_2 (reacción llevada a cabo en el seno del filtro), usar luz ultravioleta y/o metales a alta temperatura (80 a 100ºC) para descomponer el NCl_3, absorción del NCl_3, absorción mediante lavado con solución de sosa caustica. Lavado con tetracloruro de carbono, actualmente está siendo sustituido por los primeros por el riesgo e impacto ambiental que representa (BREF, 2000).

Decloración y restauración de la salmuera

Como ya se ha visto, muchos procesos utilizan recirculaciones de salmuera gastada para hacer el proceso termodinámicamente más eficiente y así ahorrar reactivos y sobre todo energía, al hacerlo es necesario eliminar el cloro gas atrapado en la salmuera y luego reponer la sal gastada en el proceso. Para este propósito, la salmuera gastada (recirculada) se envía a una columna empacada operada con contraflujo de aire o es rociada en una cámara de vacío para liberar el gas cloro atrapado (BREF, 2000).

Este tratamiento no es necesario en el caso de la tecnología de celda de diafragma dado que el cloro que pase a través del diafragma reacciona con la sosa caustica en el compartimiento del catolito formando hipoclorito o clorato (BREF, 2000).

Para el caso del proceso de celda de membrana, existe una etapa preliminar de adición de acido clorhídrico para alcanzar un pH de 2 a 2.5, esto mejora la extracción de cloro. Además una etapa posterior (a la torre empacada o la cámara de vacío) se implementa para eliminar el cloro completamente. Esta puede consistir en una cama de carbón activado o en la inyección de un agente reductor, (sulfito de sodio generalmente) (Ullmann, 1996).

Si la saturación se hace con sal impura (seguida por las etapas de purificación primaria del flujo total de salmuera de alimentación), el pH de la salmuera se lleva a valores alcalinos usando sosa caustica, para reducir la solubilidad de impurezas. SI la saturación se hace con sal pura (también seguida por las etapas de purificación primaria del flujo total de salmuera de alimentación), no se necesita hacer el ajuste de pH (Ullmann, 1996).

La salmuera gastada proveniente de las celdas de mercurio y membrana, con una concentración entre 210 y 250g/L se restaura a valores de 310 a 315g/L. Para el caso de la celda de diafragma, el catolito (10 a 12% de NaOH, 15% NaCl) se envía a evaporadores donde se recupera la mayor parte de la sal, ésta es de gran pureza y se puede recircular a celdas de membrana (BREF, 2000).

El pH de la salmuera enviada a las celdas de electrólisis se ajusta a pH de 4 con HCl para proteger el recubrimiento del ánodo, para mantener baja la tasa de formación de cloratos y para disminuir lo más posible el contenido de oxigeno en el gas cloro. También se puede adicionar este ácido para reducir el contenido de (bi)carbonatos produciendo CO_2 (BREF, 2000).

Tratamiento del gas cloro, manejo y almacenamiento

Generalmente, antes de utilizar el cloro como insumo o materia prima, necesita ser enfriado, limpiado, secado, comprimido y licuado, en algunas aplicaciones se puede utilizar simplemente como gas seco. Muy pocas veces se puede usar directamente de las celdas electrolíticas.

El gas cloro se obtiene caliente, entre 80 a 90ºC saturado con vapor de agua, con gotas de salmuera (niebla), con impurezas gaseosas como N_2, H_2, O_2, CO_2 y trazas de hidrocarburos clorados.

Enfriamiento

Al reducir la temperatura de los gases, un gran volumen de agua (vapor) es condensado y retirado de la corriente principal. Se debe de cuidar de no enfriar demasiado ya que a 10ºC aproximadamente el cloro gas reacciona con el agua formando hidrato de cloro que es un material sólido e indeseable ya que no es útil y genera tapa los conductos (Brien, 1995).

Para enfriar se utiliza un cambiador de calor con un intercambiador de calor vertical de un solo paso, con tubos de titanio, enfriado con agua (enfriamiento indirecto). El condensado se regresa al sistema de salmuera o se envía a decloración por evaporación en el caso de celdas de diafragma. Este método genera una menor cantidad de agua residual con cloro. Otro método es utilizar agua fría en contacto directo con los gases, mediante una torre empacada de 2 etapas, se debe de cuidar que el agua no contenga sales de amonio para evitar la formación de NCl_3. Este método tiene la ventaja de tener mejores características de transferencia de masa y energía (Brien, 1995).

En plantas modernas es común tener ambos sistemas, primero el de la torre empacada y luego, el agua que sale de ésta, se lleva a enfriadores (intercambiadores de calor) y es reciclada. El exceso d condensado se trata de igual forma que en el caso del enfriamiento indirecto. Después del enfriamiento a la corriente de gas se le eliminan las gotas arrastradas de salmuera y agua de enfriamiento de ser el caso (se elimina la niebla) usando equipos diseñados para tal fin (demisters), también se utilizan filtros y si es necesario precipitadores electrostáticos para ayudar a eliminar otras impurezas arrastradas junto con el agua (Brien, 1995).

Secado

La corriente de gas entregada de la etapa anterior, todavía contiene entre un 1 y 3% de agua que debe de ser retirada para evitar problemas de corrosión corriente abajo y minimizar la formación de hidratos de cloro.

El secado se puede hacer de varias formas, pero en esta industria se hace prácticamente con ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 al 98%). Se lleva a cabo en torres de contacto a contracorriente, reduciendo el contenido de humedad a menos de 20ppm (Ullmann, 1996). El cloro seco que sale se envía a eliminadores de niebla (demisters) para retirar cualquier rastro de ácido sulfúrico usado. Éste se envía a descloración (igual que la salmuera, por vacío o en una torre empacada a contracorriente con aire) y en algunas compañías se reconcentra para volverlo a usar, de no ser así constituye un residuo peligroso.

Eliminación de NCl_3

Una vez seco el gas, se puede enviar a un lavador con cloro líquido o tratado con luz ultravioleta para destruir el NCl_3 que pueda haber, posteriormente se envía a la etapa de compresión (BREF, 2000).

Compresión

El gas cloro ya listo llega al compresor o secuencia de compresión según se requiera, los equipos más utilizados para esta etapa son:

1. Compresores de baja presión de salida (4bar aproximadamente) con anillo líquido de ácido sulfúrico,
2. Compresores centrífugos de una o varias etapas (5bar o superior),
3. Compresores reciprocantes (arriba de 11bar),
4. Compresores de tornillo (presión variable).

Debido a la generación de calor, se prefiere muchas veces el utilizar varias etapas de compresión con etapas intermedias de enfriamiento. Los sellos de los compresores generalmente están protegidos con un sistema de purga para evitar cualquier emisión a la atmósfera. Para evitar la generación de ruido, muy importante sobre todo a bajas presiones, los compresores se aíslan acústicamente (BREF, 2000).

Licuefacción

La transformación final del gas comprimido a un líquido se puede lograr de varias maneras, por ejemplo, a temperatura ambiente y alta presión (18ºC y 7 a 12bar), a baja temperatura y baja presión (-35ºC y 1bar) o a alguna otra condición intermedia. La elección depende de varios factores, sin embargo, hay un límite porque la concentración de hidrógeno en el gas residual necesita mantenerse por debajo del límite de explosividad. Según las condiciones seleccionadas, también será la necesidad de diferentes sistemas de enfriamiento, lo que se muestra en el siguiente recuadro (Ullmann, 1996).

Recuadro 2. Licuefacción del cloro gas con diferentes combinaciones de presión y temperatura, (BREF, 2000)

Combinación de presión y temperatura	**Medio de enfriamiento**	**Medidas de seguridad**	**Costos y almacenamiento**
Alta presión (7 a 16bar) y alta temperatura	Agua	Alta	Bajos costos de energía pero altos en materiales
Presión media (2 a 6bar) y temperaturas medianas (10 a 20ºC)	Agua HCFC/HFC o amoniaco	Moderada	Moderados en ambos sentidos
Presión atmosférica y bajas temperaturas (-40ºC)	Principalmente HCFC/HFC o amoniaco	Precauciones moderadas bajas y especiales (solubilidad creciente del CO_2)	Almacenamiento criogénico de cloro líquido. Altos costos de energía y bajos en materiales.

Manejo y almacenamiento

El cloro liquido se guarda a temperaturas bajas o cercanas a la ambiental pero por su alta toxicidad y fácil dispersión, se deben de tomar precauciones especiales para almacenarlo y manejarlo, además de siempre monitorear el sitio y tener un adecuado plan de contingencia de emergencias tanto en planta como para la población civil cercana que pueda ser afectada.

Manejo de Impurezas

El gas de cloro obtenido por vía electrolítica contiene muchos tipos de impurezas como NCl_3, Br_2, CxHyXz, CO_2, O_2, N_2 y H_2 principalmente. El NCl_3, Br_2 y compuestos orgánicos halogenados son solubles en el cloro líquido, mientras que el CO_2, O_2, N_2 y H_2 no, por lo que se quedan en la fase gaseosa e incrementan su concentración durante la licuefacción del cloro. Trazas de ácido sulfúrico, sulfato férrico, cloruro férrico y/o tetracloruro de carbono pueden también estar presentes en la fase gaseosa después del secado y la licuefacción. Algunos aspectos importantes de las impurezas presentes en el cloro son las siguientes (BREF, 2000).

Agua. Todos los metales son susceptibles a un a taque químico por cloro (Cl_2) húmedo con excepción del titanio y el tantalio, el titanio solo se puede usar con cloro húmedo ya que espontáneamente se quema con cloro seco (BREF, 2000).

Hidrógeno. Todas las tecnologías electrolíticas producen hidrógeno como contaminante del cloro y pueden formarse atmosferas explosivas (>4% H_2) en cloro o en aire. Alcanzado este umbral, la fricción o la despresurización puede dar la energía necesaria para generar una chispa a temperatura ambiente, por lo que es importante vigilar la concentración de hidrógeno en el cloro siempre.

Cloruro de nitrógeno (NCl_3). Se forma durante el proceso electrolítico que también forma el cloro gas por reacciones secundarias entre el cloro y varios compuestos de nitrógeno. 1ppm de NH_3 en la salmuera puede producir más de 50ppm de este contaminante peligroso. En plantas que usan agua de enfriamiento de forma directa con el gas cloro antes del secado y compresión pueden tener formación de NCl_3 si esta agua tiene compuestos que contengan nitrógeno. Este compuesto es sumamente peligroso e inestable, a concentraciones mayores al 3% en peso y a temperatura ambiente es capaz de sufrir una descomposición acelerara la cual es fuertemente exotérmica. Puesto que el NCl_3 tiene un punto de ebullición mayor que el cloro, este contaminante se licua también con el cloro. Cualquier manejo del cloro que lo evapore se hace más peligroso si éste contiene NCl_3 porque éste se concentra. Algunas formas de eliminar este contamínate o prevenir su formación se mencionaron previamente (BREF, 2000).

Bromo (Br). LA cantidad de este elemento depende directamente de la calidad de la sal utilizada, su concentración es mayor si se utiliza sal de potasio, como el agua y en conjunto con ella promueve la corrosión de los materiales de los equipos (BREF, 2000).

Gases no condensables. (H_2, CO_2, O_2, N_2). Para lidiar con ellos, es posible recurrir a varias técnicas, dependiendo de las características del proceso, algunas de ellas son: dilución (produce gas de cola que tiene que ser tratado en una unidad de destrucción o de absorción), producción de HCl (ver abajo) en una columna para eliminar el H_2 principalmente, luego es necesario recuperar el ácido (BREF, 2000).

Columna de absorción de cloro. Para tratar gases de cola, aire de decloración o declaración de condensado (agua) de enfriamiento, para situaciones de emergencia (evitar emanaciones de cloro) y de paro controlado (mantenimiento), estas unidades, son indispensables hoy en día para disminuir el riesgo de eventos potencialmente catastróficos y de emisiones tóxicas a la atmósfera en operación normal (BREF, 2000).

En general, debe operar a poco más de 30ºC para evitar la formación de clorato de sodio en lugar de hipoclorito y en caso de una liberación a gran escala, la solución de sosa no debe de ser mayor al 12% en peso, si se cuenta con sistemas adecuados de enfriamiento, pueden usarse concentraciones mayores pero también existe el riesgo de depositación de sólidos que tapen conductos operativos (Ullmann, 1996).

El diseño óptimo de sistemas de lavado debe de incluir alta confiabilidad, operación automática en emergencias y un flujo a contracorriente de líquido y gas que logre las concentraciones de salida mínimos. Si no se puede vender el hipoclorito de sodio, su descomposición se puede lograr en otra unidad con catalizador de níquel (BREF, 2000).

Producción, manejo y almacenamiento de sosa caustica

En el caso de la sosa caustica, se produce en una tasa de 1.128 toneladas (100% NaOH) por cada tonelada de cloro gas producido, cada tecnología la produce pero con características ligeramente diferentes, por lo que el tratamiento y manejo es ligeramente diferente (BREF, 2000).

En celdas de mercurio, se obtiene una solución de 50% directamente de las celdas de descomposición de la amalgama, normalmente la solución es bombeada a un enfriador, de ahí se envía a un sistema removedor de mercurio y luego a un almacén temporal de almacenamiento (para facilitar el movimiento) y finalmente al almacén de producto (BREF, 2000).

La forma más común de eliminar el mercurio de la sosa caustica es utilizando un filtro de carbón activado, algunas instalaciones hacen el filtrado en caliente. En condiciones normales se obtiene un producto estándar que contiene de 20 a 100ppm de NaCl y de 40 a 60µg de Hg por kg de NaOH (base seca) (BREF, 2000).

Para el caso de los procesos con celdas de diafragma y de membrana, la sosa se envía a un evaporador para concentrarla antes de almacenarla. Usualmente se utiliza vapor como medio de calentamiento. Para el caso de presencia de sal (proceso de diafragma) el evaporador está equipado con hojas u otros aditamentos para permitir la separación de la sal precipitada. El hidróxido como producto contiene cerca de 1% de NaCl y cerca de 0.1% de clorato de sodio ($NaClO_3$), por tal motivo no es adecuada para ciertas aplicaciones como la manufactura de rayón. El cloruro y el clorato de sodio se pueden remover mediante la extracción con amoniaco pero el costo se incrementa (BREF, 2000).

La sosa caustica de los procesos de membrana es de alta calidad aunque puede necesitar de una etapa de evaporación para concentrar la solución. La cantidad de sal contenida está entre 20 y 100ppm en base, ligeramente mayor que la del proceso de mercurio. En algunas plantas se obtienen concentraciones de hasta 73% y de 100% generando pastillas u hojuelas de sosa. Algunas plantas integran varios tipos de celdas para reducir el gasto energético, la sosa que producen puede tener características como las ya citadas, dependiendo de donde provenga y/o de las mezclas que se hagan (BREF, 2000).

El almacenamiento de una solución de sosa requiere de materiales adecuados dadas las características corrosivas que tiene, si los contenedores están en climas fríos

puede ser necesario calentarlos para evitar que se congele el producto ya que esto representa riesgos laborales y ambientales (BREF, 2000).

Se toman cuidados especiales para evitar la contaminación con hierro y para evitar la ruptura por tensión de corrosión (stress corrosión cracking) en el tanque. Normalmente se incluyen procedimientos para evitar el sobre flujo y derrames de producto, incluidos contención y mitigación. También se toma en cuenta la liberación de gases (hidrógeno por ejemplo) en la parte superior del tanque, por lo que un sistema de monitoreo de atmosferas explosivas, venteo, conducción de emanaciones y destrucción es necesario (BREF, 2000).

Producción de hidrógeno, manejo y almacenamiento

El hidrógeno que se genera como producto es de alta concentración (>99.9% en volumen), se producen 28kg por tonelada de cloro producido, una vez producido se enfría para condensar el agua que lo acompaña, hidróxido de sodio y sal. La solución condensada se recicla como alimentación (a la salmuera) o tratado como un efluente más. En el proceso de mercurio es necesario tratar a la corriente de hidrógeno para recuperar el vapor de mercurio para el circuito principal de éste. Antes de la compresión, la corriente se analiza en búsqueda de oxígeno, en condiciones críticas la compresión se suspende para evitar riesgos de explosión (EuroChlor, 1997).

Los usos del hidrógeno son muchos, puede usarse como combustible en la misma instalación o en otra, algunas plantas integradas lo utilizan como materias primas para producir hidroxilaminas, ácidos inorgánicos, peróxidos, sulfitos entre otros (EuroChlor, 1997).

Producción de HCl

Como ya se mencionó, este ácido es otro subproducto posible, en vez de diluir los gases remanentes durante el enfriamiento y la condensación del gas cloro, el hidrógeno puede ser removido del sistema haciéndolo reaccionar con Cl_2 para formar HCl en una columna, permitiendo que el proceso continúe sin problemas.

Consumos

Los 3 procesos mencionados sirven para lo mismo y actualmente los 3 se utilizan, por lo que es importante ver las características principales de cada uno en comparación con los demás para ver qué ventajas y desventajas en los aspectos básicos se tiene con cada uno.

Recuadro 3. Características principales de los procesos de hidrólisis para producir cloro gas, álcalis e hidrógeno (BREF, 2000)

	Mercurio	**Diafragma**	**Membrana**
Calidad del producto cáustico	Menos de 30ppm de NaCl y entre 5 a 150µg	1 a 1.5% en peso de NaCl con tratamiento	Menos de 50ppm de NaCl.

	Mercurio	Diafragma	Membrana
	de Hg/L con tratamiento. De 2.5 a 25mg de Hg/L sin tratamiento	(sin él es cerca del 18%), 0.1% de $NaClO_3$, el producto no es adecuado para algunas aplicaciones.	
Concentración del producto cáustico	50%	12% generalmente requiere ser concentrado posteriormente	33% requiere ser concentrado en algunos casos.
Calidad del cloro gas	Contiene bajos niveles de oxígeno (<0.1%) y de hidrógeno	contenido de oxígeno 1.5 y 2.5%	oxígeno está entre 0.5% y 2% dependiendo del nivel de acidificación del electrolito
Pureza de la alimentación	Requiere de de cierto grado de pureza, dependiendo de la materia prima original	Requiere de cierto grado de pureza, dependiendo de la materia prima original	Requiere de un alto grado de pureza ya que las impurezas afectan el desempeño de la membrana.
Desempeño respecto a las variaciones de carga	Buen desempeño desde el 100% hasta el 30% de la carga total posible. Lo que es muy importante para adecuarse a mercados cambiantes.	Tolera solo una pequeña variación en la carga para mantener el desempeño del diafragma.	Se puede operar desde el 40% a un 60% del total de la carga según las características de la alimentación con variaciones controladas en la calidad y la eficiencia

Los consumos de materias primas, energía y otros insumos están en función de la tecnología empleada, de las especificaciones de los productos, la pureza de las materias primas e incluso de la localización geográfica de la planta. De forma general, se tienen los siguientes consumos para los 3 procesos ya mencionados.

Recuadro 4. Consumos típicos para los procesos de producción industrial de cloro gas, álcalis e hidrógeno. (Todo por tonelada de cloro gas producido) (BREF, 2000)

	Membrana	Mercurio	Diagrama	Comentarios
Sal (NaCl)	1750kg			Teóricamente deben ser 1660kg
Agua	1 a 2.8m^3			Solo agua de proceso
Vapor	180kWh	---	610kWh	Típico para conc. De NaOH de 50%
Energía eléctrica	2790kWh	3560kWh	2970kWh	Valor típico, depende de la densidad de corriente
Mercurio	--	2.6 a 10.9g	--	
Asbestos	--	--	0.1 a 0.3kg	

Nota: No se incluye el gasto de recursos derivado de la licuefacción del gas cloro ni de los sistemas de refrigeración asociados.

Los productos obtenidos a partir de los consumos anteriores son los ya descritos y se detallan cuantitativamente en el siguiente recuadro.

Recuadro 5. Productos principales obtenidos en la industria del cloro álcalis. (todo por tonelada de cloro gas producido) (BREF, 2000)

	Membrana	Mercurio	Diagrama	Comentarios
Hidróxido de sodio	1128kg			Con alimentación de NaCl
Hidróxido de potasio	1577kg			Con alimentación de KCl
Hidrógeno (H_2)	28kg			

Otros insumos que también se utilizan en los procesos de producción de cloro gas son los resumidos en el recuadro siguiente.

Recuadro 6. Insumos utilizados en la industria de cloro álcali (BREF, 2000)

Insumo	Función común	Consumo por tonelada de cloro gas producida.
$NaHCO_3$ y/o Na_2CO_3	Para precipitar iones de calcio como carbonato ($CaCO_3$). Muy importante si no se usa sal de vacío.	3 a 20kg, puede variar y llegar hasta 60kg dependiendo de la concentración de impurezas.
Sales de bario ($BaCl_2$, $BaCO_3$)	Precipitación de sulfatos	Hasta 3.5kg. No se usa siempre por su alto costo y toxicidad, la purga es una opción frecuentemente preferida.
Cloruro de calcio ($CaCl_2$)	Precipitación y eliminación de sulfatos, formando $CaSO_4$	0.6 a 3.5 según el grado de impurezas. Para el caso de celdas de membrana puede ser mayor ya que requieren de una mayor purificación. Es una alternativa a la purga y a las sales de bario, se prefiere en ciertos casos.
Ácido clorhídrico (HCl)	Ajuste el pH de las celdas. Decloración de la solución gastada en procesos de membrana y en los de mercurio si no hay una unidad de hipoclorito disponible. regeneración de resinas de intercambio de iones	De 20 a 30kg
Bisulfito de sodio (Na_2SO_3)	decloración de la solución en el proceso de membrana	Es variable ya que se usa en combinación con otros agentes y/o con carbón activado
Hidróxido de sodio	Eliminación de Mg y otros metales pesados (Fe en su mayoría si se utiliza un agente anti aglomerante en el transporte de la sal). Ajuste de pH y regeneración de resinas de intercambio de iones.	3 a 5kg en celdas de mercurio, cerca de 40kg en celdas de membrana para la eliminación de metales. 2kg aproximadamente para control de pH y regeneración de resinas de intercambio iónico

Insumo	Función común	Consumo por tonelada de cloro gas producida.
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	En el proceso de secado del cloro gas	15 a 20kg si no se recicla, en cuyo caso el consumo es mucho menor.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN ELECTROLÍTICA DE CLORO GAS (HIDRÓGENO Y ÁLCALIS)

Así como ocurre con los consumos de materia prima, energía e insumos, el nivel de emisiones de la industria del cloro y álcalis también dependen en buena parte de la tecnología utilizada, pero también de las especificaciones de los productos, la pureza de las materias primas y de la localización geográfica de la instalación. En el siguiente recuadro se resumen las principales emisiones de contaminantes para esta industria.

Recuadro 7. Principales emisiones generadas por los procesos industriales más importantes para producir cloro gas y álcalis (BREF, 2000)

	Membrana	Mercurio	Diagrama	Comentarios
Al aire				
Hidrógeno	100 a 1000g			
Cloro (Cl_2)	0 a 16g			
CO_2	1.2 a 5kg			
Hg	--	0.2 a 2.1g	--	
Asbestos	--	--	0.04	
Al agua (provenientes del circuito de salmuera principalmente)				
Oxidantes libres	0.001 a 1.5kg			Mayores si se descarga el agua proveniente de la destrucción de compuestos de cloro
Cloratos	0.14 a 4kg			Depende si se instala una etapa de destrucción de estos compuestos. Puede aumentar si hay destrucción térmica de otros compuestos de cloro
Bromatos	0.22 a 550g			Puede aumentar si hay destrucción térmica de otros compuestos de cloro
Cloruros	4 a 25kg			
Hidrocarburos clorados	0.03 a 1.16g			
Sulfatos	0.3 a 0.7kg (sal de vacío) 15kg (sal de roca)			Depende de la pureza de las materias primas
Metales diversos. (Cr, Cu, Fe, Ni, Zn entre otros)	Muy variable			Depende de la pureza de las materias primas usadas (sales).
Hg		0.1 a 0.65g		Información de plantas de Europa Occidental
Asbestos			<30mg/L	No se cuenta con mucha información al respecto.

	Membrana	Mercurio	Diagrama	Comentarios
Desechos sólidos				
Lodos de filtración	120 a 775g (si se usa sal de vacío) 30kg aproximadamente (sal de roca) Celdas de membrana tienden al valor alto			Para celdas de mercurio, puede haber restos de este metal en el lodo
Lodos de ablandamiento	600g			
Hg		0 a 84g		Información de plantas de Europa Occidental
Asbestos			0.09 a 0.2kg	Depende de la calidad (duración) del diafragma

Nota 1: En esta tabla no se contemplan las emisiones de los sistemas de licuefacción del cloro, de los sistemas de enfriamiento asociados (emisiones de refrigerantes como el NH_3, CFC, HCFC, HFC, entre otros) o de compresión asociados (gases de combustión y COVs).
Nota 2: Todas las plantas que se tomaron en cuenta para colectar esta información recirculan la salmuera gastada a la alimentación.
Nota 3: El autor advierte que esta información no es exhaustiva ya que existen aspectos de esta industria con los que no se cuenta con toda la información que se quisiera (BREF, 2000).

Emisiones por el almacenamiento y descarga de sal

La sal normalmente se almacena en áreas selladas para evitar la contaminación y así evitar problemas en el proceso como los ya descritos. Particularmente se protege de la lluvia y del agua y humedad que existe en zonas cercanas a cuerpos de agua. Por lo que no se tienen emisiones si estas prácticas se hacen adecuadamente. La operación de carga es limpia ya que la sal por lo general tiene un tamaño de grano lo suficientemente grande para que no se generen polvos de manera importante. (BREF, 2000).

Emisiones del circuito de salmuera

Las emisiones en sí, dependen de la pureza de la sal usada y de las exigencias propias del producto a elaborar y de la tecnología usada, además, ciertos lugares son más sensibles a otros a las condiciones de descarga de aguas, por lo que solo se puede hablar de aspectos generales de estas emisiones (BREF, 2000).

Emisiones al aire. La emisión fugitiva de CO_2 es posible en las 3 tecnologías revisadas, éste se emite por la acidificación de la salmuera, misma que genera la descomposición de los carbonatos y bicarbonatos provenientes de los insumos químicos adicionados para purificar la salmuera. El CO_2 escapa a la atmósfera desde la salmuera o llega a la unidad de destrucción de cloro. La concentración de carbonatos y bicarbonatos es menor cuando se recircula la salmuera gastada y restaurada. Se ha estimado que se emite cerca de 1.2kg de CO_2 por tonelada de cloro gas producido en plantas de las 3 tecnologías de cloro álcali (BREF, 2000).

En el caso de celdas de mercurio, puede haber emisiones de este metal desde los tanques de restauración y disolución de sal si no hay en la salmuera especies oxidantes.

Emisiones al agua. Las emisiones al agua contienen una serie de contaminantes que están en función con los procesos ya descritos y con la pureza de la sal usada como materia prima. En el recuadro anterior se puede ver los principales contaminantes generados por el circuito de salmuera (que acaban en descargas de agua). Este circuito es el responsable de las descargas del proceso (BREF, 2000).

Puesto que el circuito de salmuera es el responsable de las emisiones al agua de contaminantes, los contaminantes reportados en el recuadro anterior son los correspondientes (BREF, 2000).

Los hidrocarburos clorados se forman por la presencia de contaminantes orgánicos que sirven como fuente de carbón y oxidantes libres en la celda electrolítica, algunos de los hidrocarburos clorados formas son el cloroformo (CCl_3H), diclorometano (CCl_2H_2), tetracloruro de carbono (CCl_4), tratracloroetileno (C_2Cl_4) entre otros. También se pueden generar hidrocarburos bromados similares. Desde el cambio de materiales de los ánodos, la generación de estos compuestos disminuyó notablemente, alcanzando los niveles de emisión de 0.03 a 1.16g/ton, el valor alto corresponde a plantas que tienen unidades de destrucción de hipoclorito de sodio (blanqueador) (BREF, 2000).

Desechos sólidos. La necesidad de filtrado depende también de la calidad de la sal, por lo tanto, la generación de lodos de filtrado también, tanto en composición como en cantidad. El lodo usualmente se remueve del filtro o clarificador en forma discontinua mediante el enjuague con una solución débil de ácido clorhídrico. Éste causa que parte del precipitado se disuelva y se descargue como una solución. La torta sólida remanente consiste principalmente en carbonato de calcio e hidróxido de magnesio, en algunos casos puede tener sulfato de bario y mercurio en el caso de tener celdas con esta tecnología (BREF, 2000).

Si se utilizan ánodos de grafito, se genera un residuo sólido en la celda que puede contener una cierta cantidad de dioxinas y furanos, aproximadamente 1,000 µg EQT/ton de residuo (PNUMA, 2005).

Emisiones de la producción de gas cloro, enfriado, secado, licuefacción y almacenamiento

Las emisiones al aire consisten en emisiones fugitivas de CO_2 y Cl_2 del proceso, de la unidad de destrucción de Cl_2 y de la zona de almacenamiento. El proceso de purificar y licuar gas cloro impuro involucra el uso de tetracloruro de carbono en algunas plantas, el cual se recupera o se destruye por incineración (BREF, 2000).

El agua condensada después del enfriamiento usualmente se recicla a la salmuera, algunas instalaciones combinan esta corriente con otras de desecho antes de darles tratamiento. El vapor de agua remanente en el gas cloro se elimina usando ácido sulfúrico concentrado (98%), el ácido gastado se recicla, se regresa al proveedor (que lo recicla) o en algunas ocasiones se trata como otra corriente de desecho.

Emisiones al aire. El **CO_2** se libera en pequeñas cantidades desde el compartimiento del ánodo, estas son colectado y tratado junto con el cloro gas. Durante la licuefacción del cloro gas (producto), los gases incompensables (CO_2, N_2, O_2, H_2) permanecen en la fase gaseosa hasta que son purgados del sistema junto con una pequeña cantidad residual de cloro gas. Esta corriente de purga se envía a la unidad de destrucción de cloro, parte del CO_2 que no es absorbido en esta unidad, se emite a la atmosfera (BREF, 2000).

El **cloro (Cl_2)** es un gas muy peligroso y requiere de precauciones extremas para evitar emisiones desde el proceso y la zona de almacenamiento, por lo que cuando hay alguna emisión es en cantidades muy bajas y estas son conducidas a la unidad de destrucción (BREF, 2000).

Emisión de Cl_2 en los gases de purga de la licuefacción del gas cloro. El cloro gas se licua en varios pasos de compresión y enfriamiento. Los gases como el H_2, O_2, N_2 y CO_2 presentes tienen entonces a concentrarse en la fase gaseosa, por lo que es necesario purgarlos. EL contenido de cloro en la **purga varía del 1 al 8%** respecto al cloro gas bruto o total producido. Los gases no condensables son conducidos a un sistema que es capaz de manejar tal cantidad de cloro mediante una unidad de absorción, destruición, elaboración de HCl, $FeCl_3$ o dicloro etileno para evitar las emisiones de este gas tan dañino (BREF, 2000).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA) reporta intervalos de emisión de cloro gas dentro del intervalo reportado por la Unión Europea, para plantas con celda de diafragma de 1 a 5% del Cl_2 producido, para celda de mercurio, del 2 a 8%, si la planta cuenta con sistemas de control adicionales, como un absorbedor húmedo, el cloro gas que sale de éste es 0.00830% y con un lavador de sosa 0.00006%. El cloro gas que queda se envía a la unidad de destrucción de cloro como ya se mencionó (USEPA, 1993q).

Nota: La USEPA maneja sus datos en kg/Mg de cloro producido, la equivalencia con lo reportado por la Unión Europea es simple, el 1% del total de cloro gas producido equivale a 10kg por tonelada de cloro gas producido.

Emisión de Cl_2 en el enfriamiento del gas cloro. Durante el enfriamiento y condensación del vapor de agua en el cloro gas crudo, el condensado se satura con el cloro gas. El condensado se lleva comúnmente a una torre empacada donde el cloro gas absorbido es lavado (liberado) del líquido usando vapor o aire. Para aumentar la eficiencia del lavado se adiciona ácido clorhídrico. El vapor o aire con el cloro gas retirado se conduce hacia la unidad de destrucción de cloro que evita que haya emisiones de Cl_2 a la atmósfera (BREF, 2000).

Emisión de Cl_2 proveniente de la unidad de destruición de cloro. La mayoría de las plantas de cloro álcalis tienen una unidad de destrucción de cloro presente en sus instalaciones. Los tipos más comunes de estas unidades son las que producen hipoclorito de sodio y las que producen ácido clorhídrico. El cloro que manejan está entre 0.5 a 2g de Cl_2 por tonelada de capacidad de producción de cloro gas.

Durante la operación normal de una planta de cloro álcalis, el hipoclorito de sodio (blanqueador) se vende como subproducto, pero cuando la unidad debe manejar cantidades mayores de Cl_2, la producción de hipoclorito aumenta y no siempre se puede vender ya sea por el volumen o por no cumplir con las especificaciones del mercado. En este caso el hipoclorito se destruye en sitio o se maneja como otra corriente (líquida) de desecho (BREF, 2000).

Emisiones de Cl_2 en operación de carga, descarga y almacenamiento. Las emisiones durante la carga, descarga y almacenamiento son por la ventilación durante la carga y descarga de los tanques, recipientes, contenedores y durante venteos de emergencia. En situaciones normales son de 5ppm. Hablando en general, el cloro gas venteado se colecta y se lleva a la unidad de destrucción (BREF, 2000).

El **tetracloruro de carbono CCl_4** cuando se emite a la atmósfera tiene el potencial de destruir la capa de ozono en la estratosfera por lo que representa un peligro para el medio ambiente de la Tierra, su potencial de destrucción de la capa de ozono, comparado con el de el CFC-11 ($CFCl_3$) es 1.1, el uso y producción de esta sustancia en la Unión Europea está prohibido desde el 31 de diciembre de 1994. Solo permitiéndose para aquellas aplicaciones donde no es posible sustituirlo y bajo condiciones estrictas de seguridad, manejo y contención (BREF, 2000).

Actualmente algunas plantas todavía usan CCl_4 Para la purificación (absorción de NCl_3 en el gas de cola) y/o licuefacción del cloro gas, aunque se tienen circuitos cerrados de uso y reciclo de CCl_4, pequeñas cantidades se emiten como emisiones fugitivas. Dado que la presión y concentración de esta sustancia es crucial para su efectividad en el proceso, notar las pérdidas (y reponerlas) se hace importante. Las emisiones reportadas de CCl_4 para estas aplicaciones van desde menos de 0.5g de CCl_4 hasta 4g por tonelada de capacidad de producción de cloro gas.

Emisiones al agua. Las nieblas de ácido sulfúrico atrapadas en filtros pueden llevar a la generación de sulfatos en las descargas de agua cuando los filtros se lavan durante el mantenimiento (BREF, 2000).

Generación de residuos. El consumo de **ácido sulfúrico concentrado** (H_2SO_4 al 98%) en torres de secado de gas cloro es de hasta 20kg por tonelada de cloro gas producido. El ácido gastado se puede convertir un residuo peligroso que requiere de un proceso para poderlo reutilizar. Algunas plantas utilizan como medio de control de pH en corrientes de aguas de desecho o para destruir el hipoclorito de sodio que no se puede vender, algunas empresas lo venden a otras que lo pueden usar en las condiciones en las que sale y algunas lo re fortifican (vuelven a concéntralo) en sitio para reciclarlo (BREF, 2000).

Cuando es posible reconcentrarlo, el consumo neto de ácido nuevo es muy pequeño, cercano a 0.1kg de ácido sulfúrico concentrado por tonelada de cloro gas producido. El consumo de este insumo puede reducirse también al optimizar el tiempo de

contacto entre éste y el cloro gas, manteniendo la concentración del ácido fresco tan alta como la del ácido gastado tan baja como sea posible (BREF, 2000).

Cuando se usa **tetra cloruro de carbono (CCl_4)** para absorber NCl_3 del cloro líquido, el CCl_4 necesita ser reemplazado periódicamente por la acumulación de contaminantes ($FeCl_3$, hidrocarburos clorados, bromo etc.) El CCl_4 removido es incinerado o enviado a empresas que manejan residuos peligrosos. Debe, en cualquier caso, ser tratado según procedimientos aprobados para tal fin. En estudios realizados en plantas que utilizan este insumo, se generan alrededor de 36g de CCl_4 residual (almacenado en contenedores) por tonelada de capacidad de producción de cloro gas que se suma a la emisión al aire de esta misma sustancia para dar un consumo de CCl4 de 36.5 a 40g por tonelada de capacidad de producción de cloro gas (BREF, 2000).

Emisiones generadas durante el procesamiento de los álcalis (NaOH y KOH)

La sosa producida en el proceso de diafragma tienen una concentración de entre el 10 y el 12% con un contenido en sal de 15 a 17% de NaCl al salir de la celda electrolítica, para el proceso de membrana se tienen concentraciones de sosa de 30 a 33% con muy poca sal. Hablando en general la sosa necesita ser concentrada por lo menos al 50% y las impurezas que pueda tener deben ser removidas (BREF, 2000).

En la sosa del proceso de diafragma se deben de evaporar 5 toneladas de agua por tonelada de solución al 50% producida (USEPA, 1993q), si no se remueve los restos de sulfato de sodio durante la purificación de la salmuera, la sal recuperada de los evaporadores se recristaliza para evitar la acumulación de sulfatos en la salmuera. De ser el caso anterior, el agua de desecho contiene también sulfato de sodio. Niveles importantes de cobre pueden estar presentes en el agua de desecho debido a la corrosión de tuberías y equipo, junto con hierro y níquel que pueden provenir hasta cierto grado del acero inoxidable. Adicionalmente, la presencia de níquel puede vincularse al uso de cátodos activados en las celdas electrolíticas. Estos metales son removidos de la solución de sosa mediante filtración o reducción electroquímica. La regeneración de los filtros o de los cátodos reductores genera corrientes de agua ácida que pueden contener hierro y níquel elevados (BREF, 2000).

El agua de desecho (lavado) de los evaporadores en plantas de celdas de membrana se puede reciclar sin problema ya que prácticamente no contiene sal o sulfato de sodio (BREF, 2000).

En el proceso de mercurio, la sosa caustica que sale de la celda de destrucción de la amalgama (decomposer) tiene una concentración del 50% generalmente, con muy poca sal como impureza pero contiene mercurio en un intervalo de 2.5 a 25mg/L. para eliminarlo se filtra con carbón activado antes de un manejo posterior. El carbón del filtro que se retira constituye un residuo pues contiene de 150 a 500g de mercurio por kg de carbón (BREF, 2000).

En algunas plantas de cloro álcalis con celda de mercurio, el lodo del filtrado (de sosa) es espesado y en algunos casos llevado a una retorta de recuperado de mercurio para luego ser dispuesto. En plantas de celda de diafragma y membrana, los filtros se lavan con una solución débil de ácido para disolver los hidróxidos de hierro y metales presentes. El efluente es usualmente descargado a una planta de tratamiento de aguas adecuada para remover los sólidos anteriores y oxidantes libres. Para una planta de 115,000 toneladas de capacidad de producción de cloro gas, se producen aproximadamente 3 toneladas de lodos del filtrado de la sosa de un total de 38 toneladas de lodos (provenientes de la purificación de la salmuera y de la planta de tratamiento de aguas) (BREF, 2000).

Emisiones del procesado del hidrogeno (producto)

El hidrógeno (H_2) obtenido en la celda electrolítica contiene pequeñas cantidades de vapor de agua, hidróxido de sodio y sal, los cuales son removidos mediante enfriamiento y reciclados o tratados junto con otros residuos. Sin embargo, en plantas de celda de mercurio el hidrógeno está saturado con este metal, mismo que debe ser recuperado antes de la compresión. Algunas empresas recuperan el mercurio usando carbón sulfurado, el cual debe de ser tratado posteriormente para recuperar el mercurio o en su defecto, dispuesto adecuadamente (BREF, 2000).

AMONIACO Y DERIVADOS

Cerca del 80% del amoniaco producido industrialmente es usado como fuente de nitrógeno para elaborar fertilizantes, el otro 20% es materia prima para otras importantes aplicaciones industriales como la manufactura de plásticos, fibras, explosivos, hidracina, aminas, amidas, nitrilos entre otros compuestos que sirven de precursores para hacer pigmentos, colorantes, fármacos entre otros. Entre los compuestos inorgánicos más importantes hechos a partir de amoniaco (NH_3) son el ácido nítrico, urea y cianuro de sodio. También tiene aplicaciones en sistemas de protección ambiental, como en la remoción de NOx de gases de combustión, de cola o de desecho. El amoniaco líquido es usado también como solvente y es un refrigerante de importancia.

En el 2003 la capacidad de producción era de 109 millones de toneladas, el 46% de este total se encuentra en Asia (oriental), el 14% en Europa Oriental y Asia central, 11% en norte América, 9% en Europa occidental, 7% en el medio oriente, 6% en Latinoamérica, 4% en Europa central, 1% en África y 1% en Oceanía. En México, el amoniaco se produce principalmente en instalaciones de petróleo y petroquímica ya que se obtiene como un derivado del metano (CH_4), PEMEX reportó una producción cercana a 0.899 millones de toneladas en el 2010 (PEMEX, 2011), que es la empresa responsable de la gran mayoría del amoniaco producido en México.

Una planta actual de amoniaco tiene una capacidad típica de 1000 a 2000 toneladas por día, los nuevos diseños de plantas llegan comúnmente hasta las 2200ton/día.

Con el aumento de precios de la materia prima y una competencia muy exigente, muchas empresas han buscado por mejorar y actualizar sus plantas viejas para mantenerse competitivos. Muchos proyectos de mejora se combinan con los de aumento de capacidad de producción (moderada) ya que muchos diseños anteriores fueron sobredimensionados, por lo que solo es necesario cambiar o modernizar ciertos cuellos de botella en el proceso sin generar costos excesivos. Por lo regular las empresas de elaboración de amoniaco incrementan poco a poco su capacidad, según se necesite y se pueda. Estos cambios, presentes en esta industria son más económicos que construir una nueva planta y si se hacen bien, involucran menos riesgo.

Otro aspecto importante de la producción de amoniaco es que se puede integrar a una cadena productiva, ya que el amoniaco es un derivado del metano en muchos lugares (por la disponibilidad y bajo costo relativo) y es precursor de otros productos de importancia, puede resultar rentable producirlo junto a instalaciones que provean de metano (en el gas natural) y junto a las que lo utilizan como materia prima, como es el caso de la urea, nitrato de amonio, nitrato de amonio de calcio (derivado del nitrato de amonio), fertilizantes de NPK, NP, PK (Nitrógeno, Fósforo, Potasio), ácido nítrico, cianuros entre otros.

Para elaborar amoniaco industrial, existen varias tecnologías, una de ellas es hacerlo a partir de nitrógeno e hidrógeno, basándose en la siguiente reacción:

$$N_2 + 3H_2 \longleftrightarrow 2NH_3$$

La mejor fuente de nitrógeno es la atmósfera, el hidrógeno se puede producir por varios métodos y materias primas, actualmente se prefiere obtenerlo a partir de combustibles fósiles y dependiendo del que se use, existen dos métodos principales usados industrialmente para generarlo que son el reformado con vapor o la oxidación parcial. Además está la opción de obtenerlo por electrolisis del agua, que se utiliza muy poco por el costo que representa. En el siguiente recuadro se muestra la preferencia a nivel mundial del uso de diferentes fuentes de hidrógeno.

Recuadro 8. Procesos utilizados para producir el hidrógeno necesario para hacer amoniaco con la correspondiente materia prima usada, (European Commission, 1997)

Materia prima	Proceso	% de capacidad en el mundo
Gas natural	Reformado con vapor	77
Naftas, Gas LP, gas de refinería	Reformado con vapor	6
Cortes pesados de hidrocarburos	Oxidación parcial	3
Coque o carbón	Oxidación parcial	13.5
Agua	Electrolisis	0.5

Nota: Los datos de capacidad son correspondientes al año 1990, aunque esta distribución no ha cambiado mucho en los últimos años (BREF, 2007a).

Respecto al gasto de energía y costo de inversión de cada materia prima se tiene la siguiente información, que ayuda a entender porque se prefiere el gas natural respecto a las otras.

Recuadro 9. Comparación de consumo de energía y costos de inversión del uso de diferentes materias primas para obtener hidrógeno necesario para producir amoniaco (European Commission, 1997)

Materia prima	Proceso	Energía neta primaria consumida (GJ/ton NH3	Inversión relativa
Gas natural	Reformado con vapor	28	1
Hidrocarburos pesados	Oxidación parcial	38	1.5
Carbón o coque	Oxidación parcial	48	2 a 3

Salidas generales del proceso

Los productos principales son el amoniaco anhidro al 99.7% y al 99.9% de pureza.

El CO_2 se produce de acuerdo con la proporción estequiométrica de la reacción utilizada (Ver más adelante) y puede ser recuperado para utilizarlo posteriormente en la producción de urea (proceso ODDA), para producir metanol o licuarlo, en la industria de la cerveza o como refrigerante para reactores nucleares, sin embargo, existe siempre un exceso de este compuesto que se libera como una emisión.

La producción de CO_2 en el proceso de reformado del gas natural genera 1.15 a 1.40kg/kg de NH_3 producido, esto sin incluir el que se encuentra en los gases de combustión de equipos de generación de energía calorífica. La tasa de CO_2/NH_3 de 0.5 en moles (en peso es de 1.29) necesaria para producir urea se puede obtener fácilmente del reformado. En la oxidación parcial de hidrocarburos residuales, se produce CO_2 con una tasa de 2 a 2.6kg/kg de NH_3 producido, según el tipo particular de alimentación.

El azufre, en la oxidación parcial, se recupera la mayor parte de este elemento mediante una unidad Claus.

Respecto al vapor, algunos procesos se diseñan para aprovechar la energía generada para producir vapor de exportación hacia otros procesos o para producir electricidad (también de exportación). Los procesos con reformado primario de gas pueden diseñarse para no generar vapor adicional. Los procesos de oxidación parcial tienen por lo regular un déficit de vapor si todos sus compresores operan con este insumo energético.

MANUFACTURA DE AMONIACO (REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR CONVENCIONAL)

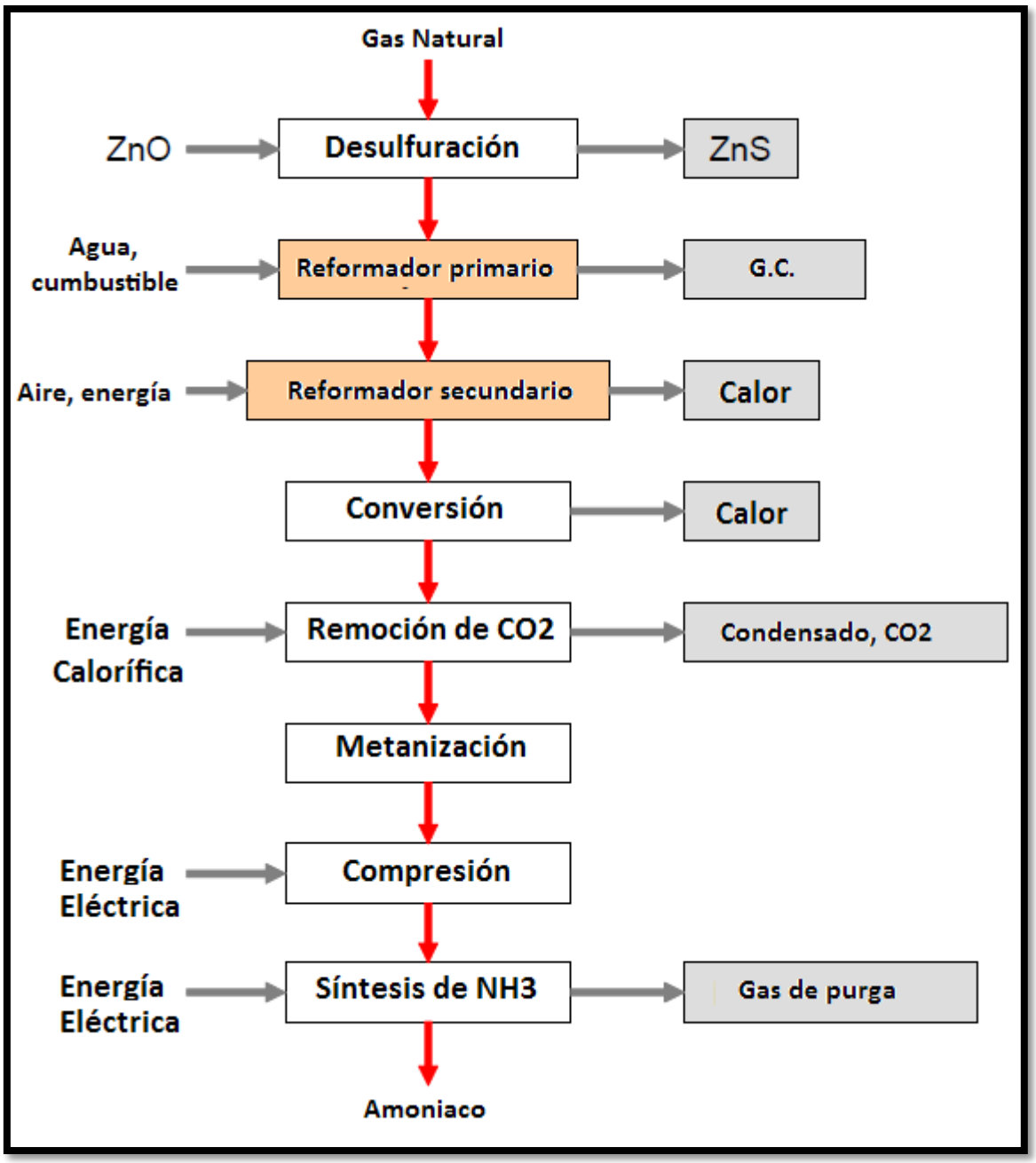


Figura 10. Esquema simplificado de producción de amoniaco mediante reformado convencional con vapor (de metano), modificado de (EFMA, 2000)

Desulfuración

Dado que el catalizador usado en este proceso es muy sensible a compuestos de azufre, éstos deben de ser reducidos a una concentración menor a 0.15mg S/Nm^3 en el gas de alimentación. Para lograrlo, la corriente de entrada se precalienta hasta 350 a 400ºC, luego, se lleva a un reactor de hidrogenación (catalizador de cobalto molibdeno) para generar H_2S, esta sustancia finalmente es absorbida en una cama de ZnO peletizado. Las reacciones generales son las siguientes (BREF, 2007a).

$$R - SH + H_2 \longrightarrow H_2O + RH$$
$$H_2S + ZnO \longrightarrow ZnS + H_2O$$

El hidrógeno necesario se puede obtener de la unidad (o sección) de síntesis.

La cama de ZnO se regenera cada cierto tiempo, (comúnmente cada 30 días) produciendo H_2S que es tomado por una unidad Claus para producir azufre elementar y transformar en SO_2 el H_2S que no se reduce a azufre elemental (USEPA, 1993c).

Reformado primario

El gas desulfurado se mezcla con vapor antes de entrar al reformador primario a una temperatura de 400 a 600ºC, en algunas plantas se precalienta la mezcla para mejorar la conversión y/o para ahorrar energía. El reformador primario consta de una serie de tubos largos que contienen el catalizador. En diseños recientes, la mezcla precalentada de vapor y gas natural (metano) se hace pasar por un pre reformador adiabático y luego recalentado en la sección de convección (BREF, 2007a).

La tasa molar de $H_2O(g)/C$ típicamente es 3, sin embargo el valor óptimo depende de varios factores, como la calidad de la corriente de alimentación, recuperación de gas de purga, capacidad del reformador, balance de vapor, cambios en la operación (control de proceso) entre otros. En diseños recientes este valor tiende a ser menor a 3 (BREF, 2007a).

La energía en forma de calor, necesaria para el proceso de reformado se obtiene quemando combustible, preferentemente gas natural en la zona de radiación del reformador que contiene los tubos equipados con el catalizador. Cerca de la mitad de la energía producida se utiliza para la reacción de reformación, el resto de ésta permanece en los gases de combustión y se utiliza para precalentar varias corrientes de proceso (en la sección de convección del reformador). La reacción de reformado es la siguiente:

$$CH_4 + H_2O \longleftrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H=206KJ/mol$$

La conversión del metano es cercana al 60% y como se puede ver, es muy endotérmica.

Reformado secundario

El objetivo de esta etapa es añadir nitrógeno para la síntesis y completa conversión de la alimentación del hidrocarburo. Para este propósito, el calor de reacción y la temperatura requerida son obtenidos de la combustión interna de parte del gas antes de pasar sobre el catalizador (de níquel) (TQI, 2007g).

En el reformado primario el gas sale a una temperatura de 500 a 600ºC, se inyecta aire a ésta para que se lleve a cabo la combustión parcial del metano remanente, la

reacción es exotérmica y se lleva a cabo en forma adiabática, aumentando la temperatura de la corriente a cerca de 1000ºC y disminuyendo la concentración de metano al 0.2 al 0.3%. La energía de la corriente es removida en un equipo de recuperación de calor (generador de vapor, intercambiador de calor de precalentamiento etc.) para entregarla a 330 a 380ºC.

Conversión de CO

El gas que se recibe del reformador secundario contiene entre el 12 a 15% de CO (en base seca), se busca convertir la mayor parte del CO en CO_2 y H_2 con base en la siguiente reacción (TQI, 2007g):

$$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H=-41KJ/mol$$

La reacción se lleva a cabo en dos etapas con una intermedia de remoción de calor, Inicialmente, el gas de proceso se hace pasar a través de una cama de óxido de hierro con óxido de cromo a una temperatura de 350 a 380ºC y luego sobre un catalizador de óxido de cobre y óxido de zinc a 200 a 220ºC. El contenido final de CO en la corriente es de 0.2 a 0.4%. Desarrollos resientes incluyen equipos isotérmicos para la conversión del CO en un solo paso mediante tubos de enfriamiento instalados entre las capas catalíticas (Ullmann, 2001a).

Después de que el gas de proceso sale del último equipo de conversión, se enfría y después de que la gran mayoría del agua (vapor) es condensada, los gases se envían al sistema de remoción de CO_2, esto es necesario para evitar la dilución de del solvente de CO_2 y mantener el equilibro y balance adecuado. Los condensados contienen por lo general entre 1500 a 2000ppm de amoniaco y 800 a 1200ppm de metanol.

Remoción de CO_2

Esta etapa se encarga de eliminar el CO_2 generado en las reacciones anteriores, el cual corresponde casi en su totalidad al correspondiente de quemar completamente la fuente de carbono original (el metano). El CO_2 residual esta usualmente entre 50 a 3000ppmv. La remoción se logra mediante procesos de absorción química o física. Los solventes usados en la absorción química son principalmente aminas en solución acuosa (como la mono etanolamina o la metil dietanolamina activada) o soluciones calientes de carbonato de potasio. Para la absorción física se utilizan solventes como diferentes tipos de glicol dimetil éteres (selexol) y carbonato de propileno (BREF, 2007a).

Otro proceso utilizado para remover CO_2 es el conocido como PSA (Pressure swing adsortion). Este proceso tiene el potencial de combinar en un solo paso la remoción clásica de CO_2 con la metanación (ver siguiente etapa). Esta opción es muy útil si no se quiere recuperar el CO_2. Si es necesario obtener CO_2 como producto, entonces el lavado clásico del proceso PSA puede usarse para tal fin (BREF, 2007a).

Metanación

Los restos de CO_2 y CO que puedan quedar en el gas puede envenenar el catalizador de síntesis de amoniaco, por lo que es necesario acabar de removerlo, usualmente por conversión a CH_4 mediante un reactor de hidrogenación o metanizador. Las reacciones son las siguientes (TQI, 2007g):

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \quad \Delta H = -206KJ/mol$$
$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad \Delta H = -165KJ/mol$$

Estas reacciones ocurren cerca de los 300ºC en un reactor cargado con un catalizador de níquel. La concentración residual de óxidos de carbono es menor a 10ppmv. El metano no se involucra en la reacción de síntesis de amoniaco, pero el agua formada debe de removerse antes de entrar al convertidor. Esto se logra al enfriar la corriente de gases y condensarla, también es posible retirar parte del agua en el producto (amoniaco) posteriormente (TQI, 2007g), (BREF, 2007a).

Los condensados producidos contienen NH_3, CO_2, CH_3OH y trazas de metales, para eliminar de ellos (principalmente) el NH_3 y metanol se usan lavadores de vapor, la corriente de gases con los contaminantes sale, pudiendo haber posteriormente un sistema de control. Otra forma de lidiar con este problema es llevar la corriente de gases (de lavado) con los contaminantes hacia los gases de combustión del reformador primario para que ahí se destruyan estos contaminantes (USEPA, 1993c).

Compresión

Actualmente se utilizan compresores centrífugos para elevar la presión del gas de síntesis al nivel adecuado para la reacción (100 a 250bar, 350 a 550ºC). Los tamices moleculares son usados en algunos casos después de la primera etapa de compresión para remover trazas de agua, CO y CO_2 del gas de síntesis. Estos compresores son usualmente impulsados por turbinas de vapor que consumen el producido con la energía recuperada del mismo proceso. Una pequeña cantidad de condensados se retira del gas de síntesis durante el tren de compresión. Estos condensados contienen pequeñas cantidades de amoniaco y restos de aceites lubricantes del equipo mecánico, por lo que se llevan a separadores de agua/aceite para eliminar del agua estos hidrocarburos (BREF, 2007a).

Síntesis de NH_3

Se lleva a cabo mediante un catalizador de hierro a presiones entre 100 a 250bar y temperaturas entre 350 a 550ºC mediante la siguiente reacción (TQI, 2007g):

$$N_2 + 3H_2 \longleftrightarrow 2NH_3 \quad \Delta H = -46KJ/mol$$

Solo entre el 20 y el 30% de la carga del gas de síntesis es convertido a amoniaco debido al equilibrio termodinámico. El gas que no reaccionó se recircula al proceso y se mezcla con gas de síntesis fresco.

A medida que la reacción exotérmica ocurre, existe una reducción de volumen de los gases (de 4 moles de reactivos a 2 moles de productos), por lo que altas presiones y bajas temperaturas favorecen la reacción. Por tal motivo, la temperatura del catalizador tiene que ser controlada ya que el aumento de ésta reduce la generación de amoniaco. Al subdividir la cama catalítica en barias camas o capas se logra este control, los gases son enfriados directamente al añadir gas de síntesis frio o indirectamente mediante la generación de vapor. Existen varios diseños hoy en día.

Para condensar el amoniaco, el agua o aire de enfriamiento no es suficiente para lograr una baja concentración de amoniaco en el gas que entra al convertidor. Por esta razón, se usa amoniaco vaporizado para a enfriar el gas. Los vapores de NH_3 se licuan mediante compresión y refrigeración. Desarrollos recientes incluyen el uso de catalizadores más activos como los de cobalto con hierro y rutenio, lo que reduce el consumo de energía (European Commission, 1997).

El proceso de reformado convencional con una etapa de metanación como etapa de purificación final produce un gas de síntesis que contiene compuestos como CH_4 y Ar. Para impedir la acumulación de éstos, se hacen purgas. El gas purgado básicamente contiene NH_3, N_2, H_2 entre otros. El volumen de la purga es tal que se mantiene el volumen de gases inertes en el sistema de 10 a 15%, este gas es lavado con agua para remover el NH_3 antes de usarse como combustible o antes de ser enviado a la planta de recuperación de hidrógeno (Ullmann, 2001a).

Generación de vapor y energía

La gran cantidad de calor disponible en los gases de combustión del reformador primario, secundario, conversión de CO y de la síntesis de amoniaco hace necesario un buen diseño de recuperación de calor, lo que muchas veces incluye la generación de vapor de alta presión (más de 100bar), si se hace adecuadamente, este vapor es suficiente para cubrir las necesidades de compresión de la misma planta. El vapor de media presión se obtiene de las turbinas de compresión para alimentar la corriente de metano de alimentación y para impulsar otros compresores, bombas y ventiladores. El resto del vapor en la turbina principal se condensa. Plantas modernas de amoniaco no necesitan de importar energía para mover su equipo y en la mayoría de los casos son capaces de exportar el exceso que tienen como vapor o electricidad. Otra manera que hay de mejorar la eficiencia térmica de la planta es usar turbinas de gas para operar el compresor de aire y usar los gases de combustión para precalentar el aire de combustión del reformador. En este caso, se evitan las pérdidas de energía de la condensación de vapor (BREF, 2007a).

Para el caso del compresor de refrigeración se puede aplicar el mismo criterio, este equipo es necesario para la condensación del amoniaco como producto y para el compresor usado para presurizar el aire de proceso en el reformado secundario. Una

ventaja de estos equipos es que pueden ser operados directamente por turbinas de vapor, usando el vapor generado en la planta a partir de la recuperación de calor. Esto perite una integración energética completa en la planta. En adición al alto grado de confiabilidad y el relativamente bajo costo de inversión y de mantenimiento, comparado con el uso de compresores reciprocantes.

Del consumo de energía total, el 71.9% se utiliza en la desulfuración y el reformado primario, 10.5% no se recupera por limitaciones termodinámicas y de proceso, 7.8% se usa en la compresión de aire, 5.7% en la compresión del gas de síntesis, 2.4% se va en los gases de combustión, 1.8% en la turbina de compresión del tren de enfriamiento y 0.6% en otros aspectos (Ullmann, 2001a).

Para poder hacer comparaciones adecuadas entre una planta y otra, es necesario un conocimiento preciso del diseño, productos obtenidos y de los balances de materia y energía. Sin entrar a muchos detalles, por ejemplo la producción de vapor de amoniaco a 3bar a temperatura ambiente implica ahorrar unos 0.6GJ/ton de NH_3 mientras que entregarlo líquido a -33ºC necesita de un gasto adicional de 0.3GJ/ton NH_3. La temperatura del medio de enfriamiento tiene una influencia considerable, si el agua de enfriamiento cambia de 20 a 30ºC se incrementa el consumo de energía en aproximadamente 0.7GJ/ton NH_3 (Ullmann, 2001a).

Otros consumos

Para terminar, en la siguiente tabla se resume el uso de otros insumos (básicos) necesarios para la producción de amoniaco.

Recuadro 10. Consumo general de insumos para la producción a gran escala de amoniaco, con información de (EFMA, 2000)

Insumo	Proceso	Cantidad	Unidad	Notas relevantes
Vapor de proceso	Reformado	0.6 a 0.7	kg/kg de NH_3	Conversión estequiométrica
		1.5		Vapor/C=3
		1.6		Consumo típico en muchas plantas
	Oxidación parcial	1.2		Vapor total consumido
Aire de proceso	Reformado con vapor convencional	1.1	Kg aire/kg NH_3	Igual a 0.85kg de N2/kg de NH3. Los niveles son de 50 a 100% mayores para la reducción primaria reducida.
	Oxidación parcial	4		Medido a partir del aire alimentado a la unidad de separación.
Agua de calderas		0.7 a 1.5	Kg/kg de NH_3	Solo el vapor consumido en el proceso tiene que ser reemplazado por agua fresca, asumiendo que se recicla toda el agua. En la práctica existen otras pequeñas purgas y pérdidas que también hay que compensar,

Insumo	Proceso	Cantidad	Unidad	Notas relevantes
				así como el compartir vapor con otras plantas y unidades. El consumo puntual varia por tanto de un sitio a otro.
Solventes	Remoción de CO2	0.02 a 0.04	Kg/ton de NH3	Se pierden principalmente por fugas. El nivel de reposición (pérdida) es igual a 2kg/h para una planta típica
Aditivos				Los aditivos de tratamiento y regeneración se utilizan para adecuar el agua varían en cada caso.
Remplazo de catalizadores utlizados	Hidrodesulfuración	1	m^3/año	Consumos aproximados, basados en periodos de operación sugeridos por los fabricantes para una planta de reformado convencional de gas, de 1500 ton/día de capacidad. En la realidad esta capacidad varía por lo que se tiene que hacer el ajuste correspondiente.
	Remoción de azufre	5	m^3/año	
	Reformador primario	5	m^3/año	
	Reformador secundario	4	m^3/año	
	Conversión de CO a CO2 y H_2 (alta temperatura	10	m^3/año	
	Conversión de CO a CO2 y H_2 (baja temperatura	20	m^3/año	
	Metanación	2	m^3/año	
	Síntesis de NH3	10	m^3/año	

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE AMONIACO (REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR CONVENCIONAL)

Además de la generación de gases de combustión, que dependen del combustible utilizado (frecuentemente se usa gas natural), generados durante la obtención de la energía calórica necesaria para el proceso. Algunas etapas de proceso generan otros contaminantes.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América da la siguiente información:

Recuadro 11. Emisión de contaminantes de diferentes etapas de proceso en la síntesis de amoniaco a gran escala (sin sistemas de control de emisiones) (USEPA, 1993c)

Punto de emisión	CO	SO_2	COT	NH3	CO2
Regeneración de la cama de ZnO	6.9	0.0576	3.6	N.A.	N.D.
Regenerador de absorción	1	NA	0.52	1	1220

Punto de emisión	CO	SO_2	COT	NH3	CO2
de CO_2					
Lavador de vapor para condensados	NA	NA	0.6	1.1	3.4

Nota: Las unidades son kg de contaminante por tonelada de NH_3 producido.
Nota 2: En el caso del SO2 se asume que todo el azufre contenido se transforma en SO_2.
Nota 3: Respecto a los COTs están constituidos prácticamente por metanol.
Nota 4: La operación de regeneración de la unidad de desulfuración es llevada a cabo de forma discontinua.

Las emisiones de NOx reportadas en la Unión Europea son, de forma general para el reformado convencional con vapor de 0.6 a 1.3kg/ton de NH_3 aunque puede bajar más en procesos de reformado primario reducido y al usar quemadores de bajos NOx hasta 0.27kg/ton de NH_3. En el auto reformado o reformado secundario se generan por lo regular 0.17gkg/ton de NH_3 (BREF, 2007a).

Para los procesos de oxidación parcial, existen varios valores aportados por diferentes fuentes, por ejemplo, 1.04 para el caso de operar con un calentador auxiliar y quemadores de bajos NOx, 0.41 para un supercalentador con quemadores de bajos NOx, 0.056 para el sistema de poscombustión colocado después de la unidad Claus. 0.2 a 0.5 para un supercalentador y 334 para los sistemas de poscombustión (todas las unidades son de kg de NOx como NO_2, base seca por tonelada de NH_3 producido) (BREF, 2007a).

Para la estimación de los gases de combustión de calentadores y otras fuentes en donde los gases de combustión solo provienen del combustible utilizado, se puede utilizar el AP42 de la USEPA, capítulo uno (incluye los NOx).

MANUFACTURA DE UREA Y UREA NITRATO DE AMONIO

La urea (NH_2CONH_2) o carbamida o carbonil diamida, es un compuesto con un alto contenido de nitrógeno que puede ser asimilado por especies vegetales, en condiciones ambientales normales es muy estable. Al inicio de esta industria, el consumo como fertilizante fue pequeño pero siempre con una tasa creciente hasta que se convirtió (ya hace tiempo) en el fertilizante sólido más usado en el mundo, principalmente para el cultivo de arroz (en parcela inundada). La mayor demanda de este insumo está en Asia. La urea también se usa como materia prima para la manufactura de melanina, resinas de urea/formaldehido, resinas adhesivas y como suplemento alimenticio de ganado. Otra aplicación que se ha hecho importante en las últimas décadas es la eliminación de NOx de gases de desecho en unidades de Reducción Catalítica Selectiva y Reducción no Catalítica (SCR y SNCR por sus siglas en inglés) (BREF, 2007a).

La producción de urea se ha incrementado en 30Mton en los últimos 10 años, teniendo una producción mundial cercana a las 100Mton por año. Una planta de urea tiene una capacidad de producción de hasta 3500ton/día, los nuevos diseños típicamente son de 2000ton/día.

Hoy en día existen varios procesos para producirla, cuyas diferencias se han dado con los nuevos diseños y la inclusión de unidades que realizan diferentes funciones, buscando siempre un proceso más eficiente y más limpio. La síntesis industrial de urea se logra básicamente mediante la reacción de amoniaco con dióxido de carbono, la reacción general es la siguiente:

$$2NH_3 + CO_2 \longleftrightarrow NH_2COONH_4 \longleftrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

El amoniaco reacciona con el monóxido de carbono a alta presión formando el carbamato de amonio, el cual, cuando es deshidratado al aplicar calor forma urea y agua. Ambas reacciones ocurren en la etapa de síntesis, en el mismo reactor, en fase líquida y en equilibrio. El rendimiento de la reacción depende de varios parámetros operativos. Las condiciones de producción típicas son una presión de 140 a 250bar, una temperatura de 180 a 210ºC, una relación molar de NH_3/CO_2 de 2.8 a 4 en 20 a 30 minutos de reacción (German-UBA, 2001).

Durante el proceso ocurren muchas reacciones secundarias, las más importantes son (TQI, 2007g), (BREF, 2007a):

Formación de biurea:

$$2CO(NH_2)_2 \longleftrightarrow NH_2CONHCONH_2 + NH_3$$

Formación de ácido iso cianhídrico.

$$CO(NH_2)_2 \longleftrightarrow NH_4NCO \longleftrightarrow NH_3 + HNCO$$

Además de la hidrólisis de la urea que es la reacción inversa a la formación, esta última solo ocurre en la presencia de agua. Los ácidos y soluciones alcalinas pueden acelerarla también. En la práctica, los tiempos de residencia de las soluciones de urea con bajo contenido de amoniaco a altas temperaturas son mínimos (o se busca que así sea). Si la urea se usa como fertilizante, se pueden aceptar contenidos de hasta 1.2% de biurea, dado que ésta puede causar daños a los cultivos, sobre todo durante la atomización del producto sobre las hojas. Para la urea grado técnico, que sirve de materia prima para elaborar resinas sintéticas, el contenido de biurea se encuentra entre 0.3 a 0.4% o menor (<0.15%) para algunas aplicaciones, según las necesidades del cliente.

Las bajas concentraciones de NH_3 y altas temperaturas favorecen la formación del ácido iso cianhídrico, especialmente durante la etapa de evaporación, la reacción de formación de este compuesto se carga hacia la derecha.

Para hacer económicamente redituable la conversión de NH_3 y CO_2 en urea, los diseños de proceso actuales buscan separar el producto (urea) de otros componentes de la reacción, para recuperar el exceso de NH_3 y para descomponer el carbamato de amonio en amoniaco y CO_2 y reciclarlo. Esto se logra usualmente mediante el lavado (aun a alta presión) y la subsecuente despresurización y calentamiento de la solución de urea o combinaciones de ambos (TQI, 2007g).

En el diseño de un proceso de producción de urea, se han implementado varias estrategias para lograr un reciclado total de compuestos, algunos ejemplos son (BREF, 2007a), (TQI, 2007g):

1. Proceso convencional sin etapa de lavado, predominante en plantas “viejas”,
2. Unidad de lavado de CO_2,
3. Unidad de lavado de NH_3,
4. Proceso de doble reciclo o reciclado isobárico, con unidades de lavado de CO_2 y NH_3.

Finalmente, la solución de urea generada en la etapa de síntesis y reciclado se concentra mediante evaporación o cristalización para convertir el producto en un producto sólido, en forma de pellets o polvo para usarse como fertilizante o materia prima. Algunas plantas de melamina tienen una planta de amoniaco y otra de urea instaladas en secuencia, antes de la de este producto. Antes de pasar a la etapa de granulación o cristalización se adicionan otros insumos, según se necesite, el formaldehido y el metanol son usados en algunos casos (BREF, 2007a), (USEPA, 1993d).

Para hacer el polvo, la mezcla liquida se rocía mediante un cabezal en la parte superior de una torre, las pequeñas gotas o “prills” que se forman, caen a través de la torre mientras se enfría y deshidrata con el aire a contracorriente hasta que solidifican. Las partículas o “prills” se acaban de enfriar en la parte inferior de la torre y en algunos diseños se llevan a otra etapa (o equipo) de enfriamiento (BREF, 2007a).

Para hacer los gránulos, existen varios procesos en el mercado, como los tambores granuladores o granuladores de lecho fluidizado. El principio básico involucra rociar una mezcla concentrada en una “semilla” que da vueltas en el granulador. Cada pequeño gránulo crece en tamaño al añadirse material y evaporarse el agua. El aire seco que pasa entre los gránulos se encarga del secado. Por lo general, una vez formados los gránulos, es necesario acabarlos de secar y enfriarlos para formar el producto final (BREF, 2007a).

En la siguiente figura se muestran dos esquemas de proceso para elaborar urea, que corresponden de manera general a la explicación antes dada.

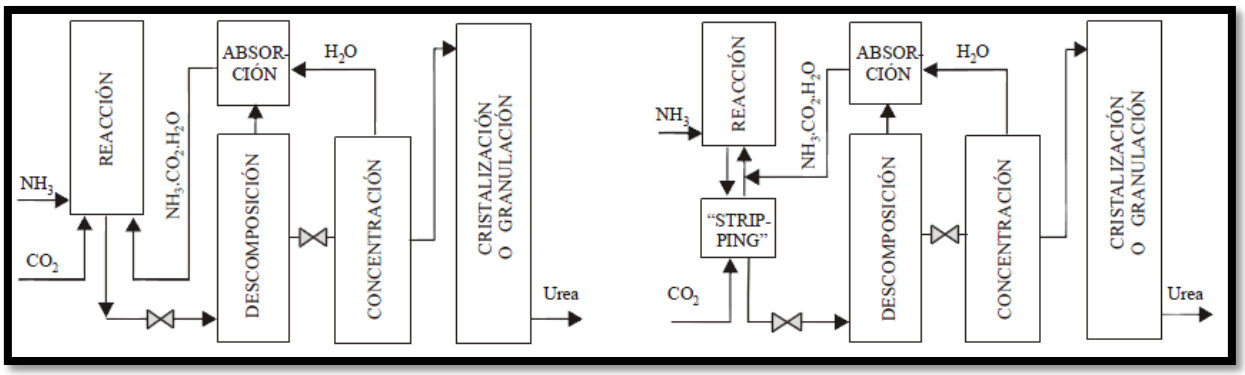


Figura 11. Esquemas simplificados de dos alternativas de procesos para la producción de urea, modificado de (TQI, 2007g)

Para elaborar el producto denominado "**urea nitrato de amonio**" se mezcla la urea, en solución o en estado sólido con una solución de nitrato de amonio producido previamente.

La producción se puede hacer por lotes o en forma continua, en ambos casos, los componentes se mezcla en proporciones adecuadas y luego son enfriadas. En los procesos continuos, los ingredientes de la solución de UAN (Urea Amonium Nitrate) se alimentan de manera continua a una serie de mezcladores estáticos. Los materiales fluyen al mismo tiempo que lo hace el producto terminado, el pH y la densidad se miden constantemente para hacer ajustes. El producto terminado se enfría y se almacena o se vende directamente (BREF, 2007a).

En los procesos por lotes, las materias primas se alimentan de forma secuencial a un recipiente con un agitador, montado sobre celdas de carga. La disolución de materiales sólidos puede favorecerse mediante la recirculación y el calentamiento necesario. El pH del producto se ajusta antes de la adición de un inhibidor de corrosión. En ambos procesos, se usa ácido nítrico y amoniaco para ajustar el pH (BREF, 2007a).

Respecto a los consumos de materia prima y otros insumos, se tiene la siguiente información, todo reportado en función de la producción de una tonelada de urea. El consumo de amoniaco varía en cada caso debido a las diferentes configuraciones de las que ya se habló, sin embargo, éste se encuentra entre 567 a 600kg, en muchos diseños recientes, la especificación es de 564kg. El consumo de CO_2 varia por las mismas causas y se encuentra comprendido entre 730 a 750kg. El consumo de agua de enfriamiento varia de 50 a 100m^3 según la configuración de la planta. El consumo de vapor está entre 0.76 a 1.8 toneladas aunque existen procesos hoy en día que logran consumos de hasta 0.57 toneladas. El consumo de energía eléctrica no solo es afectado por la configuración del proceso sino por el tipo de quipos usados (compresores, turbinas etc.) entre otras variables, existen procesos que tienen un consumo de poco entre 21 a 23 kWh (proceso convencional), sin embargo, otros procesos tienen consumos muy variado, por citar algunos; lavado y compresión de

CO_2 con un motor eléctrico consume110kWh, lavado de NH_3 y compresión de CO_2 con turbina de vapor requiere de 76 a 82kWh (BREF, 2007a).

Para ampliar la perspectiva, la Información de consumos de energía por licenciador de tecnología por tonelada de urea producida varían desde 1.7GJ para un proceso con lavado de NH_3, sin contar la energía para la compresión de CO_2, hasta 5.5GJ para una instalación convencional "ACES" con reciclado total de compuestos, cristalización, granulación y "prilling" (granulación fino), con compresión impulsada con turbina de vapor (Snamprogetti, 1999) (Toyo, 2003).

Para la producción de UAN se consumen aproximadamente 327.7kg de urea, 425.7kg de nitrato de amonio, 0.3kg de amoniaco, 1.4 de un inhibidor de corrosión, 244.9kg de agua y entre 10 y 11kWh de energía (vapor y energía eléctrica), el consumo de ácido nítrico puede variar según se necesite hacer ajustes en el pH (BREF, 2007a).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE UREA Y UREA NITRATO DE AMONIO

La síntesis de urea genera emisiones al aire que constan principalmente de partículas, vapores de amoniaco y en el caso de utilizar aditivos para acabar de afinar el producto final, formaldehido, metanol y metilen diurea, formada al adicionar formaldehido a la solución caliente (USEPA, 1993d), (BREF, 2007a).

Las partículas se generan durante la granulación o formación de polvos, aunque también se pueden generar al hacer UAN usando los productos sólidos, los vapores de amoniaco se emiten principalmente durante la síntesis de amoniaco y la elaboración de producto sólido aunque pueden generarse también durante la hidrólisis del carbamato de amonio y reciclo de amoniaco y CO_2. El formaldehido, metanol y metilen diurea se pueden emitir durante la adición de estos insumos a la solución caliente de urea y durante la generación de producto sólido aunque no se tienen mediciones de emisiones de estos compuestos (USEPA, 1993c).

Las emisiones principales (medidas) de estos procesos (polvos y amoniaco), se resumen en el siguiente recuadro:

Recuadro 12. Emisiones de partículas y amoniaco al aire en la producción de urea, (USEPA, 1993d)

Operación	Partículas (sin control) kg/Mg	Partículas (con control) kg/Mg	Amoniaco (sin control) kg/Mg	Amoniaco (con control) kg/Mg
Formación de la solución y concentración	0.0105	Sin dato	9.23	Sin dato
Granulado fino en lecho no fluidizado				
Producto grado para agricultura	1.9	0.032	0.43	Sin dato
Producto grado de alimentación	1.8	Sin dato	Sin dato	Sin dato

Operación	Partículas (sin control) kg/Mg	Partículas (con control) kg/Mg	Amoniaco (sin control) kg/Mg	Amoniaco (con control) kg/Mg
Granulado fino en lecho no fluidizado				
Producto grado para agricultura	3.1	0.39	1.46	Sin dato
Producto grado de alimentación	1.8	0.24	2.07	1.04
Granulación y empaque				
Tambor de granulación	120	0.115	1.07	Sin dato
Tambor rotatorio y enfriador	3.89	0.10	0.0256	Sin dato
Empaque	0.095	Sin dato	No aplica	No aplica

Por su parte, la Unión Europea presenta una investigación con más detalle, vinculada a las características de los diferentes procesos existentes en sus países integrantes aunque probablemente no sean tan prácticos como los de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América.

Por ejemplo, para el granulado fino se tienen diferentes valores, obtenidos de diferentes fuentes y con procesos diferentes; 270g/ton de urea para un proceso con un lavador húmedo que trata de 3 a $3.5X10^5$ Nm^3/hora, concentraciones de 60 a 130mg/Nm^3, 500 a 2200g/ton de urea para un proceso sin sistema de control. El detalle de toda la información colectada por la Unión Europea se puede consultar en la fuente original ya que es muy extenso y muy específico (BREF, 2007a). En la sección 2.3 (ammonia).

Otras estimaciones, más generales, hechas en plantas de la Unión Europea indican que se emite de 10 a 11.6 toneladas de amoniaco (total) mientras que de CO_2 se emiten de 12.9 a 15.2 en instalaciones con una capacidad de 325 a 525 kilotoneladas de producción de urea (BREF, 2007a).

Además, si se usan equipos de combustión para generar la energía necesaria para el proceso (compresión, calentamiento, sistemas de lavado etc.), habrá los correspondientes gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado (BREF, 2007a).

Las emisiones fugitivas, provenientes de válvulas, bridas, compresores y demás fuentes propias de la industria química también existen y se pueden estimar mediante diferentes técnicas y según las características de la propia instalación. El Protocolo para la estimación de fugas en equipos “EPA-453/R95-017” contiene información útil para estimar estas emisiones en la industria química en general a pesar de que este formalmente orientado hacia la petroquímica y de síntesis de químicos orgánicos (USEPA, 1995a).

La emisiones de agua de desecho se generan a partir de las unidades de lavado de gases (CO_2 y NH_3), los volúmenes generados varían con el proceso, estando entre 0.46 a 0.65m^3/ton de urea, las descargas van o a la planta de tratamiento de aguas

“general” (del complejo por ejemplo) o reciben tratamiento especifico en sistemas biológicos (por lo general). Los contaminantes presentes en las descargas varían según las particularidades del proceso productivo y las descargas finales también están en función del tratamiento recibido (BREF, 2007a).

Como muestra de los niveles de contaminantes en estas aguas, se presentan los niveles de emisión con y sin tratamiento reportados en las notas sobre las mejores técnicas disponibles para la producción de fertilizantes en Alemania. El nivel de urea encontrado en el proceso es de alrededor de 75g, 341g de nitratos y 120g de amoniaco por tonelada de urea producida, mientras que la descarga después de tratamiento contiene de 3.7 a 5.2g de urea, de 51 a 102 de nitratos y de 6 a 8.4g de amoniaco por tonelada de urea producida. (InfoMil, 2001). Una lista considerable de intervalos de valores de emisión pueden verse en el documento (BREF, 2007a), en donde se hace la correlación con el tipo de proceso del cual se obtuvo la información.

Los valores de concentración de urea en el agua de desecho llegan hasta 10ppmv e incluso en algunos casos son menores de un ppmv, mientras que para el amoniaco se tienen valores de hasta 66ppmv y el algunos casos valores de menos de 1ppmv (BREF, 2007a).

MANUFACTURA DE ÁCIDO NÍTRICO Y PRODUCCIÓN DE SOLUCIÓN SUBAZEOTRÓPICA Y FUERTE

Este compuesto (HNO_3) es uno de los 10 más importantes en la industria en cuanto a su producción y sus aplicaciones. En 1990 hubo un aumento importante de la producción de este insumo debido al aumento de la demanda de productos derivados, sobre todo de nitrato de amonio que junto con la urea constituyen un producto fertilizante muy importante hoy en día. En el 2003 se produjeron 16.6 millones de toneladas en Europa Occidental (EFMA, 2003).

La producción de ácido nítrico y de nitrato de amonio (NH_4NO_3) consume aproximadamente el 42% de la producción de amoniaco en el mundo, seguido muy de cerca por la producción de urea que abarca el 40%. El ácido nítrico y los nitratos son compuestos en los que el átomo de nitrógeno tiene su mayor número de oxidación. En la industria se obtienen mediante la reducción del nitrógeno y luego la correspondiente oxidación. Para los nitratos existen también yacimientos minerales de los que se pueden extraer (TQI, 2007e).

Otros usos importantes del ácido nítrico son la manufactura de explosivos con base en el nitrato de amonio, caprolactama, ácido adípico, nitrobenceno, dinitro tolueno. Se puede producir solución “débil”, llamada también subazeotrópica (50 a 65% en peso) o fuerte, (hasta 99% en peso), según se requiera. La demanda de la solución débil es mayor hoy en día ya que es la que sirve de base para la producción de fertilizantes y es más fácil de manejar y producir, la fuerte es generalmente usada para producir otros derivados de tipo orgánico. El acido nítrico concentrado se puede obtener de forma directa o indirecta. El proceso directo es notablemente diferente al que se usa para obtener la solución débil; el proceso indirecto utiliza la solución débil como materia prima (Ullmann, 2001b).

Algunas plantas, operan con procesos de presión duales para incrementar la eficiencia de su proceso. Plantas viejas operan con sistemas de baja/media presión, mientras que diseños más actuales operan con sistemas de media/alta presión (BREF, 2007a).

Un aspecto importante de la producción de ácido nítrico es la generación de óxido nitroso (N_2O) como subproducto. El aumento en la presión de proceso en las plantas actuales ha contribuido a aumentar ligeramente la generación de N_2O. En la Unión Europea el promedio de emisiones de este gas es de 6kg por tonelada de HNO_3, que para el efecto invernadero en la atmósfera equivalen a cerca de 2 toneladas de $CO_{2(eq)}$ (BREF, 2007a).

Producción de la solución subazeotrópica de HNO_3

El ácido nítrico forma un azeótropo con el agua a una concentración aproximada de 67% en peso, por lo que es más fácil producirlo y comercializarlo a concentraciones menores a la anterior. Para obtener el ácido nítrico subazeotrópico se lleva a cabo mediante la reacción estequiométrica siguiente (TQI, 2007e):

$$NH_3 + 2O_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O$$

Que no corresponde a lo que ocurre en realidad, sino que se conforma de una serie de reacciones que ocurren en distintos reactores dispuestos en serie. La primera reacción es la combustión del amoniaco en presencia de un catalizador, misma que requiere de un control adecuado y de temperaturas mayores a los 800ºC para reducir al mínimo la formación de N_2O y N_2 y tener un mayor rendimiento de NO. La reacción es la siguiente (TQI, 2007e):

$$4NH_3 + 5O_2 \longleftrightarrow 4NO_2 + 6H_2O$$

Para proveer el oxígeno generalmente se utiliza aire, previamente filtrado, comprimido y precalentado. Simultáneamente se producen otras reacciones expresadas en las siguientes ecuaciones (TQI, 2007e), (BREF, 2007a):

$$4NH_3 + 3O_2 \longleftrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

$$4NH_3 + 4O_2 \longleftrightarrow 2N_2O + 6H_2O$$

El rendimiento de la producción de óxido de nitrógeno (NO) depende de la presión y temperatura, según se ve en el siguiente recuadro.

Recuadro 13. Dependencia del rendimiento de la producción de NO según la presión y temperatura. Con información de (EFMA, 2003)

Presión (bar)	Temperatura (ºC)	Rendimiento NO (%)
<1.7	810 a 850	97

Presión (bar)	Temperatura (ºC)	Rendimiento NO (%)
1.7 a 6.5	850 a 900	96
>6.5	900 a 940	95

El catalizador usado consiste en 90% de platino aleado con rodio y algunas veces con paladio, dispuesto en forma de “telas” metálicas superpuestas. La energía de reacción (exotérmica) se utiliza para producir vapor o para precalentar alguna corriente (como el gas de cola), después de aprovechar su energía, los gases tienen una temperatura entre 100 y 200ºC según el tipo de proceso utilizado, para luego ser enfriado con agua. El agua formada en la reacción se condensa y para usarse en la columna de absorción (BREF, 2007a).

Si el catalizador trabaja bien, la reacción ocurre casi instantáneamente. De no ser el caso, el amoniaco que no reacciona puede reaccionar con el NO formado según la siguiente ecuación, (TQI, 2007e):

$$4NH_3 + 6NO \longleftrightarrow 5N_2 + 6H_2O$$

Lo que hace que el rendimiento baje considerablemente. Temperaturas por arriba de los 900ºC pueden aumentar el desgaste del catalizador por arrastre por lo que si se opera a estas temperaturas se necesita instalar filtros para evitar las emisiones de polvos y para recuperar lo más posible del platino arrastrado (TQI, 2007e).

Otro detalle que hay que vigilar es que le amoniaco forma mezclas explosivas con el aire según la presión y temperatura. Por razones de seguridad se busca que la concentración de amoniaco no pase del 11%v, el ajuste exacto puede variar según el tipo de planta (presión baja, alta, dual) (TQI, 2007e).

La siguiente reacción es la oxidación del NO, presente en los gases del efluente del reactor a NO_2. Esta reacción ocurre a baja temperatura con un tiempo de residencia mayor y en exceso de oxígeno para favorecer la formación de productos al desplazar el equilibrio hacia la derecha de la siguiente reacción:

$$2NO + O_2 \longleftrightarrow 2NO_2 \longleftrightarrow N_2O_2$$

Para este fin, generalmente se inyecta aire secundario a la mezcla de gases de salida del reactor de oxidación de amoniaco previamente enfriados. La reacción en sí, va ocurriendo mientras la mezcla se comprime y en el caso de plantas duales, se vuelve a enfriar, camino a la torre de absorción.

Agua desmineralizada, vapor condensado o condensado de proceso se añade desde la parte alta de la torre de absorción. Una solución de acido nítrico débil (43% aproximadamente) producida en el enfriador y condensador también se agrega a esta columna. ·En la columna de absorción de NO_2 fluye a contracorriente respecto al agua, generando HNO_3 y NO mediante la siguiente reacción global:

$$3NO_2 + H_2O \longleftrightarrow 2HNO_3 + NO$$

La reacción (global) es exotérmica por lo que se favorece a bajas temperaturas. El tetraóxido de nitrógeno (gas de color rojo pardo), formado en pequeñas cantidades, también reacciona con el agua generando los mismos productos pero en una proporción del doble, por lo que para fines de proceso no importa que se genere. El mecanismo de reacción que resume la ecuación anterior consta de una serie de reacciones de oxido reducción en fase gas y fase líquida en donde la transferencia de materia y energía constituyen una barrera a vencer. Este aspecto hace que el reactor necesario para esta etapa sea la columna de absorción con platos de borboteo en contracorriente y con serpentines de enfriamiento (TQI, 2007e).

La solución de ácido nítrico sale del fondo de la torre de absorción con una concentración que varia del 50 a 65% en peso, según la temperatura, presión, número de etapas de absorción y la concentración de óxidos de nitrógeno que entraron. Los gases que no se absorbieron en a corriente líquida salen por la parte superior de la columna a una temperatura aproximada de 20 a 30ºC. La mezcla de gases se le llama “de cola” y es calentada en un intercambiador de calor. El gas de cola caliente es conducido a un sistema de control de emisiones de NOx y por un expansor para recuperar energía. El gas de cola, tratado y “expandido” a una temperatura mayor a 100ºC para evitar la depositación de nitrato de amonio y nitrito de amonio se ventea o conduce a una chimenea (BREF, 2007a).

Puesto una parte del monóxido de nitrógeno se disuelve en la solución de ácido formada, es necesario eliminarlo, para lograrlo se utiliza una torre de lavado o con aire que se le conoce en la industria como de “blanqueo” (bleaching) que está conectada a la de absorción. La solución entra por la parte de arriba de la torre de blanqueo a contracorriente con aire que desabsorbe el NO, esta corriente regresa a la columna de absorción y la corriente líquida de solución de ácido sale por el fondo, a un enfriador y para después ir a la zona de almacenamiento o a algún otro proceso (TQI, 2007e).

Los sistemas de tratamiento de gases de cola más comunes en la industria actualmente son:

1. SCR (Selective Catalytic Reduction) para reducir los NOx,
2. SNCR (Selective Non Catalytic Reduction) para reducir NOx y N_2O.

La reducción catalítica no selectiva (NSCR) se basa en la reacción de un agente reductor (un combustible) a la corriente que contiene los óxidos de nitrógeno para producir nitrógeno y agua. Diseñado originalmente para reducir los NOx también funciona para la reducción del N_2O. El proceso se llama “no selectivo” porque el combusti9ble primero termina con todo el oxigeno libre en la corriente y luego lo hace con los NOx y el N_2O. Los combustibles utilizados comúnmente son el metano y hidrógeno. Algunas plantas aprovechan corrientes residuales de sus procesos que contienen estos gases.

Los catalizadores utilizados son basados en el platino, pentóxido de vanadio, óxido de hierro o titanio. El soporte del catalizador normalmente esta hecho de pellets de alúmina o de cerámica en forma de panal. La cantidad de combustible requerido es el estequiométrico para reducir el oxígeno presente y los NOx y N_2O mas un pequeño exceso de 0.5% en volumen. Conforme el catalizador pierde efectividad, este exceso se tiene que incrementar.

El gas de cola se tiene que precalentar antes de que entre al reactor. La temperatura dependerá del combustible usado, normalmente se encuentra de 200 a 300ºC para el hidrógeno y de 450 a 575ºC para el metano. Puesto que la reacción es muy exotérmica, la corriente de gas de cola puede alcanzar temperaturas de más de 800ºC por lo que algunos diseños incluye dos etapas.

Cuando se utiliza un hidrocarburo se emite CO y CO_2 e hidrocarburos (CxHy), normalmente las concentraciones de CO son de menos de 1000ppm (1250mg/m^3), de hasta 6300ppm de CO_2 (12g/m^3) y hasta 4000ppm de hidrocarburos.

La energía para precalentar la corriente de gas de cola se puede obtener del proceso, lo que reduce la emisión de gases de combustión pero a costa de la energía exportable.

La Reducción Catalítica Selectiva (SCR) utiliza amoniaco para reducir los óxidos de nitrógeno a nitrógeno y agua. El amoniaco en solución o en vapor se inyecta en la proporción estequiométrica en la corriente del gas de cola. El amoniaco reacciona con los óxidos de nitrógeno (NO, NO_2) mediante un catalizador. La corriente de gas de cola se tiene que precalentar según el catalizador usado entre 120 a 400ºC, normalmente usando un intercambiador de calor y la energía recuperada de la sección de oxidación de amoniaco. Se puede instalar una unidad SCR antes y/o después del expansor ya mencionado.

Esta tecnología se hizo originalmente para plantas de ácido nítrico por la alta concentración de NOx en los gases de cola, pero también se puede emplear para otros procesos, como los de generación de energía aunque por la diferencia de concentración los catalizadores son diferentes.

Mediante esta tecnología se puede tener una conversión (remoción) de NOx entre el 80 a 97%, pudiendo lograr emisiones a la atmosfera de 754 a 100ppm, dado que el amoniaco reacciona preferentemente (o selectivamente) con los óxidos de nitrógeno, se necesita consumir menos que el combustible en el caso del NSCR aunque de éste último se puede recuperar más energía (EFMA, 2003).

Otros sistemas y estrategias de más reciente creación para reducir las emisiones de NOx y N_2O incluyen (BREF, 2007a):

1. Optimización de la etapa de oxidación,
2. Descomposición catalítica del N_2O aplicado en el reactor de oxidación en sí, inmediatamente después de la oxidación catalítica,

3. Optimización de la columna de absorción,
4. Combinación del abatimiento de NOx/N_2O con inyección intermedia de NH_3, aplicado al gas de cola antes del expansor.

En la siguiente figura se muestra un diagrama simplificado del proceso de producción de ácido nítrico (solución débil) anteriormente descrito. Se incluye en éste la etapa de control de emisiones de NOx ya que actualmente no se puede hacer un proceso de este tipo omitiendo estas unidades.

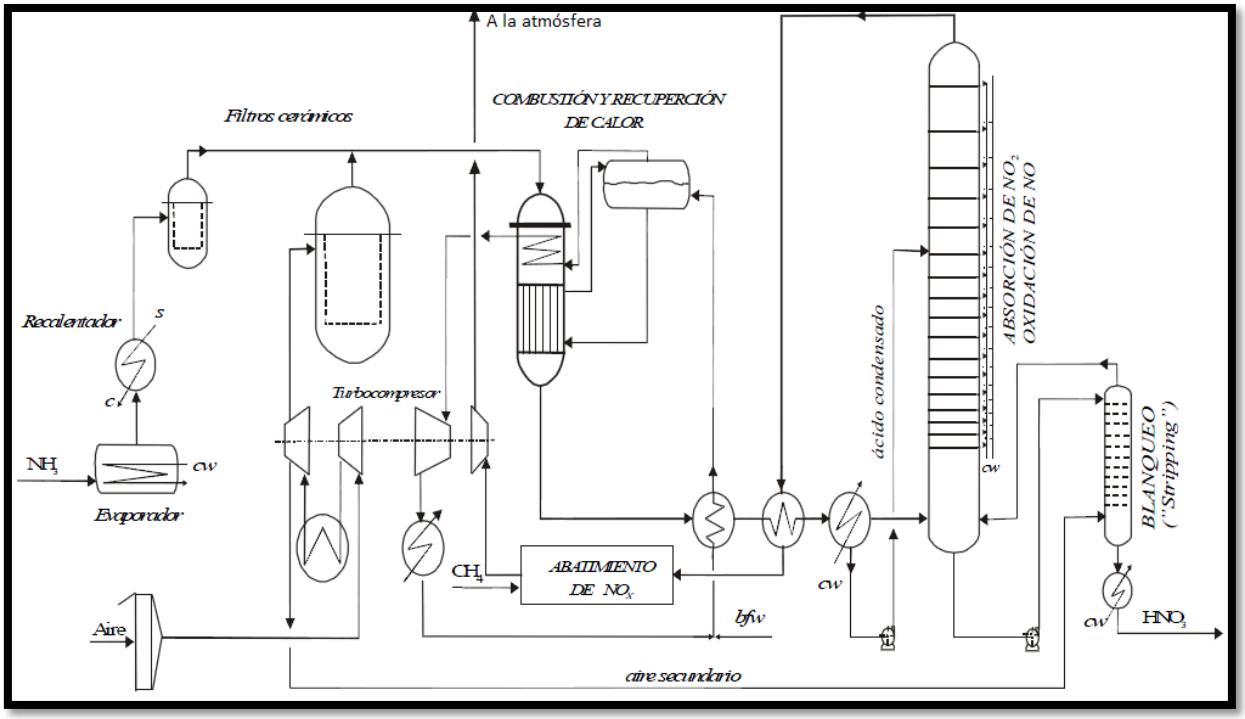


Figura 12. Diagrama simplificado de un proceso convencional de síntesis de HNO_3 y producción de la solución subazeotrópica del mismo, incluye el sistema de abatimiento de NOx y N_2O denominado NSCR a base de metano

El proceso anterior ha tenido mejoras significativas durante las últimas décadas, desde las plantas atmosféricas, pasando por las de presión baja/media, media/media y media/alta. La reacción global que convierte el NH_3 en HNO_3 genera teóricamente 6.3GJ/ton de HNO_3 (al 100%). Sin embargo, las pérdidas de energía en compresores de gases y agua de enfriamiento reducen la generación de vapor de exportación o electricidad. Si toda la energía (térmica) disponible se transforma en electricidad, la energía total teórica posible es a lo mas, el 35% de la primera (2.205GJ/ton de HNO_3 al 100% producido). En plantas reales la energía térmica recuperada va de 2.4 a 1.1 GJ/ton de HNO_3 (al 100%), con un promedio de 1.6 en plantas de la Unión Europea (BREF, 2007a).

Producción directa de solución concentrada de ácido nítrico

Se basa en la producción de N_2O_4 líquido, que reacciona con el oxigeno y agua para generar HNO_3, la reacción se lleva a alta presión y en presencia de una solución diluida de ácido nítrico.

El N_2O_4 se obtiene del mismo modo, es decir, mediante la combustión del amoniaco, se captura y se licua, puesto que el NO_2 dimeriza fácilmente en estas condiciones, se forma el N_2O_4. En algunas plantas se utiliza el NO_2 extraído de la torre de blanqueado (proceso de fabricación de solución débil) y se licua. En estas condiciones se hace reaccionar, aproximadamente a 50bar con oxígeno y ácido nítrico diluido según la siguiente ecuación global:

$$2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HNO_3$$

Diversos esquemas industriales existen para producirlo, uno muy eficiente hoy en día es a partir hacerlo conjuntamente con la solución débil, aprovechando el NO_2 obtenido de la torre de blanqueado aunque también hay diseños de plantas que lo elaboran de forma única por esta ruta.

El acido nítrico fuerte es un producto fumante que produce vapores amarillo rojizos, éstos se descomponen parcialmente en NO, NO_2, $0.5O_2$ y H_2O, por lo que generalmente se produce en instalaciones en las que se va a utilizar como materia prima y/o insumo para elaborar otros productos, su almacenamiento requiere de cuidados especiales así como el moverlo o transportarlo.

Producción indirecta de ácido nítrico concentrado

Otra forma de elaborar este producto es con base en la destilación extractiva y rectificación de la solución débil del ácido nítrico mediante un agente deshidratador que desplace el azeótropo. Por lo regular se utiliza ácido sulfúrico concentrado que se adiciona a la solución débil mencionada, previamente precalentada. El proceso Scott, frecuentemente encontrado en procesos de producción de ácido nítrico débil como el ya visto, se une para producir el producto concentrado. En la siguiente figura se muestra esta sección.

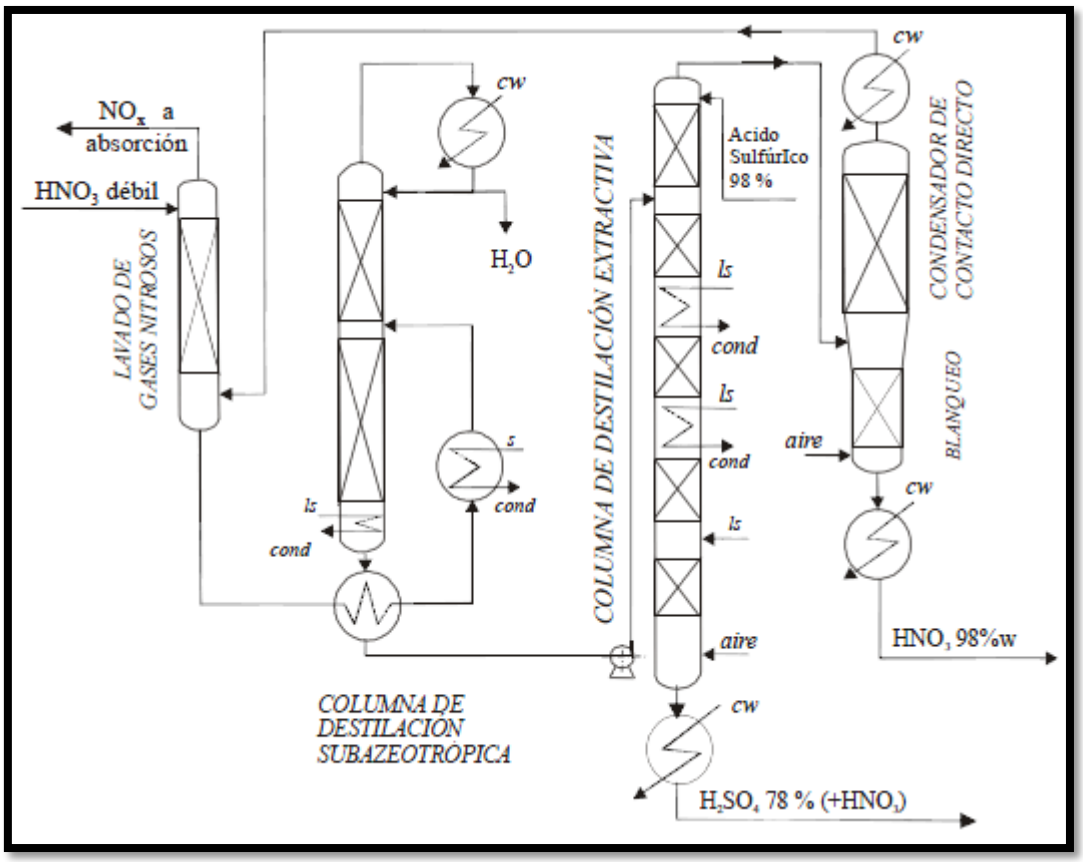


Figura 13. Proceso indirecto para la producción de ácido nítrico concentrado (hasta 99% en peso) usando como agente deshidratante una solución de ácido sulfúrico concentrado (98% en peso)

Después de pasar por la torre de blanqueado (eliminación de NOx disueltos usando aire), el ácido débil va a una primera torre de destilación que elimina el agua hasta alcanzar el azeótropo (65% en peso), después la solución azeotrópica se lleva a la columna de destilación extractiva con H_2SO_4 que desplaza el azeótropo hacia una mayor concentración. El vapor de HNO_3 concentrado se envía a una torre de blanqueado en donde se liberan los óxidos nitrosos atrapados ahí, mismos que se envía a la torre de lavado de la solución débil. El ácido sulfúrico residual se puede enviar a otra unidad para reformarlo (reconcentrarlo) o se puede tratar como residuo (TQI, 2007e).

Los consumos generales de esta industria se muestran en el siguiente recuadro.

Recuadro 14. Consumos de amoniaco y otros insumos para plantas productoras de ácido nítrico (débil y fuerte) que usan compresores movidos por turbinas de vapor

Consumo o variable	Plantas de presión media/media	Plantas de presión alta/alta	Plantas de presión media/alta	Unidades
Presión de operación	6	10	4.6/12	Bar

Consumo o variable	Plantas de presión media/media	Plantas de presión alta/alta	Plantas de presión media/alta	Unidades
Amoniaco	286	290	283	kg por tonelada de HNO_3 al 100%
Energía eléctrica	9	13	8.5	kWh por kg por tonelada de HNO_3 al 100%
Pérdidas de Pt	0.15	0.26	0.13	g por tonelada de HNO_3 al 100%
Vapor de calentamiento (saturado a 8bar)	0.05	0.35	0.05	toneladas por tonelada de HNO_3 al 100%
Vapor de exportación (40bar 450ºC).	0.75	0.58	0.65	toneladas por tonelada de HNO_3 al 100%
Agua de enfriamiento	100	125	105	toneladas por tonelada de HNO_3 al 100%, con un ΔT de 10K, incluida el agua del condensador de la turbina de varpor

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE ÁCIDO NÍTRICO Y PRODUCCIÓN DE SOLUCIÓN SUBAZEOTRÓPICA Y FUERTE

El principal impacto ambiental de la síntesis de HNO_3 (en las formas presentadas) es la emisión al aire de NOx y N_2O principalmente y por mucho en el gas de cola (que sale de la unidad de oxidación de NH_3 y absorción de NOx), además también puede haber trazas de HNO_3 en nieblas y vapores de amoniaco (BREF, 2007a).

La concentración de NOx y NO_2 están muy ligados a la cinética de las reacciones ocurridas y el diseño de la torre de absorción, la emisión se puede incrementar por una insuficiencia del aire el oxidador de amoniaco y en el absorbedor, por baja presión en el absorbedor, por altas temperaturas en el enfriador y condensador del absorbedor, por la elaboración de soluciones más concentradas, por operar a tasas de producción elevadas y por el fallo de quipos como compresores, bombas que ocasiones presiones bajas, fugas y una disminución de la eficiencia de la planta (USEPA, 1998b).

Las formas de controlar las emisiones de compuestos de nitrógeno (NOx y N_2O) se explicaron previamente ya que estos equipos son considerados parte integral del proceso y además es posible recuperar energía a partir de ellos que se usa en el proceso, misma que sirve para que no se tengan que utilizar calentadores y así, evitar también la generación de gases de combustión correspondientes. La emisión de NOx para esta industria se resume en el siguiente recuadro.

Recuadro 15. Emisiones de NOx generadas en el proceso de síntesis del ácido nítrico, (USEPA, 1998b)

Fuente	Eficiencia de la forma de control	NOx lb/ton de HNO_3 al 100% producido	N_2O lb/ton de HNO_3 al 100% producido
Plantas de solución débil sin control de emisiones (viejas)	0	57	11.70
Plantas con sistema de control catalítico			
Usando metano	99.1	0.4	Sin dato
Usando hidrógeno	97 a 98.5	0.8	Sin dato
CH4/H2 (25%/75%)	98 a 98.5	0.9	Sin dato
Absorción mejorada			
En una etapa	95.8	1.9	Sin dato
En dos etapas	95.8	2.1	Sin dato
Otros			
Absorción en frio con lavador cáustico	Sin dato	2.2	Sin dato
Planta de solución fuerte	Sin dato	10	Sin dato

El documento de la Unión Europea para las mejores técnicas disponibles para la industria química inorgánica de gran volumen de producción (BREF, 2007a), presenta en su sección 3.3 información de emisiones de NOx y N_2O vinculadas a los tipos de plantas y sistemas de control usados por las instalaciones estudiadas en los países miembros. En general se observan emisiones que van desde los 0. Hasta 21.612kg de NOx por tonelada de HNO_3 al 100% producida. También se presenta una correlación empírica entre la concentración en volumen de los N_2O en el gas de cola y la emisión específica de N_2O por tonelada de HNO_3 al 100% producida, ésta es prácticamente lineal y corresponde a: 800ppv de N_2O en los gases de cola corresponden a 5kg de N_2O por tonelada de HNO_3 al 100% producida (BREF, 2007a).

MANUFACTURA DE SALES DERIVADAS DEL ÁCIDO NÍTRICO

La principal aplicación o uso del ácido nítrico en solución débil es la obtención de las diferentes sales que derivan de éste, entre ellas destaca el nitrato de amonio que se usa como fertilizante que aporta dos formas de nitrógeno asimilable, que son el amoniacal y el nítrico (TQI, 2007e).

Los productos que se venden hechos a partir del nitrato de amonio (AN por sus siglas en inglés) son la solución caliente que contiene 33.5 a 34.5 de nitrógeno y el calcio nitrato de amonio (CAN por sus siglas en inglés) que contiene menos de 28% de nitrógeno. La producción mundial de soluciones de nitrato de amonio (ANS) se estima de 40 a 45Mton por año (BREF, 2007a).

El calcio nitrato de amonio se obtiene a partir de una solución de nitrato de amonio al mezclarla con dolomita, piedra caliza o carbonato de calcio. En Europa Occidental es el fertilizante más usado. Las plantas en esa área del mundo producen desde unos cuantos cientos de toneladas al día hasta 3600 toneladas por día (BREF, 2007a).

Otros productos similares, se obtienen al mezclar la sal correspondiente son el magnesio nitrato de amonio (MAN), sulfato de amonio nitrato (ASN), que se obtiene al adicionar sulfato de amonio o ácido sulfúrico y fertilizantes de NS (nitrógeno/azufre) obtenidos a partir de yeso (sulfato de calcio) (BREF, 2007a).

Otra aplicación del nitrato de amonio es en la elaboración de explosivos de uso civil, esta característica se debe a la estructura iónica del compuesto, en donde hay un grupo amonio reductor, rodeado de iones nitrato oxidantes situados a muy pequeña distancia. La auto inflamación del producto seco y neutro se da a 270ºC con reacciones fuertemente exotérmicas que pueden resumirse en la siguiente ecuación (TQI, 2007e):

$$NH_4NO_3 \longrightarrow 2N_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O$$

La descomposición se acelera a temperaturas superiores, generando instantáneamente un enorme volumen de gases que se expanden, produciendo una onda de choque (una explosión). Si el nitrato amónico esta en intimo contacto con un hidrocarburo, el oxigeno generado en la reacción provoca la combustión de éste aumentando la violencia de la explosión (TQI, 2007e).

El nitrato de amonio requiere de un almacenamiento en espacios bien ventilados y secos ya que se hidroliza con facilidad, generando amoniaco y ácido nítrico, que es la reacción inversa a la de formación. El amoniaco se evapora y el ácido se queda, pudiendo generar complicaciones futuras, según el contexto en donde ocurra la descomposición. Para estabilizarlo, se adiciona carbonato de calcio molido, generando el producto denominado CAN antes mencionado (TQI, 2007e).

El nitrato de amonio grado técnico se hace en solución al 33.5% en peso y es componente de muchos explosivos de nitrógeno. En general, los nitratos reaccionan fácilmente, incluso sin estar en contacto con el aire, generando óxidos de nitrógeno. El nitrato de amonio se puede generar en otros procesos como contaminante, representando un problema pues conlleva el riesgo de explosiones (TQI, 2007e).

El nitrato de amonio cristaliza en cinco variedades polimórficas estables en diferentes intervalos de temperatura, cada uno de ellos tiene una densidad diferente que debe de tomarse en cuanta para los procesos que lo manejan, transportan o almacenan (TQI, 2007e).

Para elaborar esta sustancia se recurre a la neutralización del ácido nítrico en solución débil con amoniaco según la siguiente reacción:

$$NH_3 + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3$$

La reacción es altamente exotérmica y ocurre muy rápidamente. El calor producido es recuperado y usado para producir vapor. La solución de nitrato de amonio puede concentrarse por evaporación. La operación general es muy simple, comprendiendo

los pasos de neutralización, evaporación y solidificación mediante granulación o perdigonado (TQI, 2007e).

La neutralización del ácido nítrico con amoniaco produce nitrato de amonio y vapor, el ácido nítrico normalmente se precalienta en un equipo adecuado, resistente a la corrosión, particularmente si la solución utilizada tiene una concentración cercana al 50%, el precalentado usando vapor generado en este proceso es la forma más eficiente de utilizar esta energía recuperada. La neutralización puede llevarse a cabo en una o dos etapas, de ser este último caso, la primera etapa es en condiciones ácidas y la segunda en condiciones neutras, la temperatura de trabajo tiene que ver con el punto de ebullición de la solución a la presión de trabajo. Por razones de seguridad, la temperatura se controla mediante el reciclo del vapor condensado al neutralizador o mediante el control de la carga. La purga de gases puede contener un poco de hidrógeno y nitrógeno que llega con el amoniaco, el control de estas impurezas es de suma importancia. La selección de la presión de operación es un balance entre el manejo de inertes (N_2, H_2) que pueden representar un riesgo y el ahorro de energía (BREF, 2007a).

Una vez que el producto está listo, se lleva a un evaporador o serie de ellos para ajustar la cantidad de agua a las especificaciones del producto final, la concentración de agua es normalmente menor al 1% para el producto granulado fino hasta el 8% para otros procesos de granulación. Los evaporadores utilizados son de gran variedad e incluyen los de coraza, circulares, de tubos, de película descendente, con o sin sistema de vacío. El vapor formado puede contener residuos de amoniaco y niebla con nitrato de amonio, por lo que necesita ser descontaminado. Las técnicas usadas para tal fin son (BREF, 2007a):

1. Separadores de gota, usados en neutralizadores,
2. Lavadores, usados para remover polvos finos y vapores en la elaboración de producto sólido,
3. Usando vapor, que puede ser condensado y usado en el sistema para purificar el condensado del neutralizador.

Se debe evitar la formación de cristales manteniendo la temperatura adecuada ya que éstos generan problemas como ya se explicó.

El vapor que se genera en el neutralizador puede ser usado directamente o purificado, o purificado y luego purificado. El vapor se puede usar en el evaporador o en el precalentamiento y evaporación del amoniaco, también se puede usar para precalentar la solución del ácido nítrico. Para hacerlo se puede recurrir a las siguientes técnicas (BREF, 2007a):

1. Separadores de fibra,
2. Separadores de platos,
3. Mallas y eliminadores de niebla (demisters),
4. Columnas empacadas,
5. Lavadores venturi,

6. Tamices de plato irrigados.

Las emisiones procedentes de los neutralizadores son muy difíciles de eliminar porque las partículas son muy finas. La combinación de separadores de gota y lavadores es común. La adición de amoniaco a los lavadores para neutralizar los restos de ácido nítrico y para mejorar la remoción es común. Si no es posible recuperar energía de las corrientes, el uso de aire y agua de enfriamiento se hace necesario (BREF, 2007a).

La granulación (prilling) es una técnica muy común para generar un producto sólido constituido por pequeñas esferas formadas por la solidificación de gotas que contienen el material de interés. Por lo general, la unidad de granulación se encuentra en plantas que hacen nitrato de amonio grado fertilizante, incluyendo la producción de calcio nitrato de amonio y/o fertilizantes del tipo NKP, los cuales requieren de otros procesos además del de nitrato de amonio (BREF, 2007a).

La técnica de prilling (granulado) necesita de un material prácticamente sin agua, para lograrlo, la lechada se rocía desde toberas, platos perforados o centrifugas perforadas en lo alto de una torre para que caigan a contracorriente con el aire frio que extrae la energía de cristalización. Las gotas solidifican formando pequeñas esferas o gránulos mientras caen. En la base de la torre, los gránulos se acaban de secar o se llevan a otro equipo en donde son secados y tamizados. Este producto se puede utilizar como semilla para formar gránulos más grandes al llevarse a un tambor de granulado, (o cama fluidizadas, cilindros rotatorios etc.) que los hace girar mientras se rocía una solución del mismo material, haciendo que los gránulos base (semilla) crezcan. A esta última etapa se le llama “granulation” en inglés y tiene la misma traducción al español. (Por eso se aclara la diferencia, al menos para esta industria). Si se hace el calcio nitrato de amonio, la dolomita o calcio molido se adiciona antes del granulado, procurando que se mezcle bien con la solución (BREF, 2007a).

Los granuladores y torres de granulado (prilling) obtienen un producto que necesita ser enfriado en un enfriador rotatorio o de lecho fluidizado, generalmente con aire. Éste una vez pasa por el producto, se lleva a una serie de filtros y luego se recicla a la operación de secado. El enfriamiento puede hacerse en una o dos etapas, dependiendo de la configuración del equipo (TQI, 2007e).

El nitrato de amonio y el calcio nitrato de amonio tienden a aglomerarse durante el almacenamiento, sobre todo si son polvos finos, lo que puede representar un problema, por lo que se adicionan agentes anti aglomerantes, éstos compuestos también favorecen la minimización de polvos y absorción de humedad. En la siguiente figura se muestra un proceso para obtener un sólido granulado destinado a uso como fertilizante (TQI, 2007e).

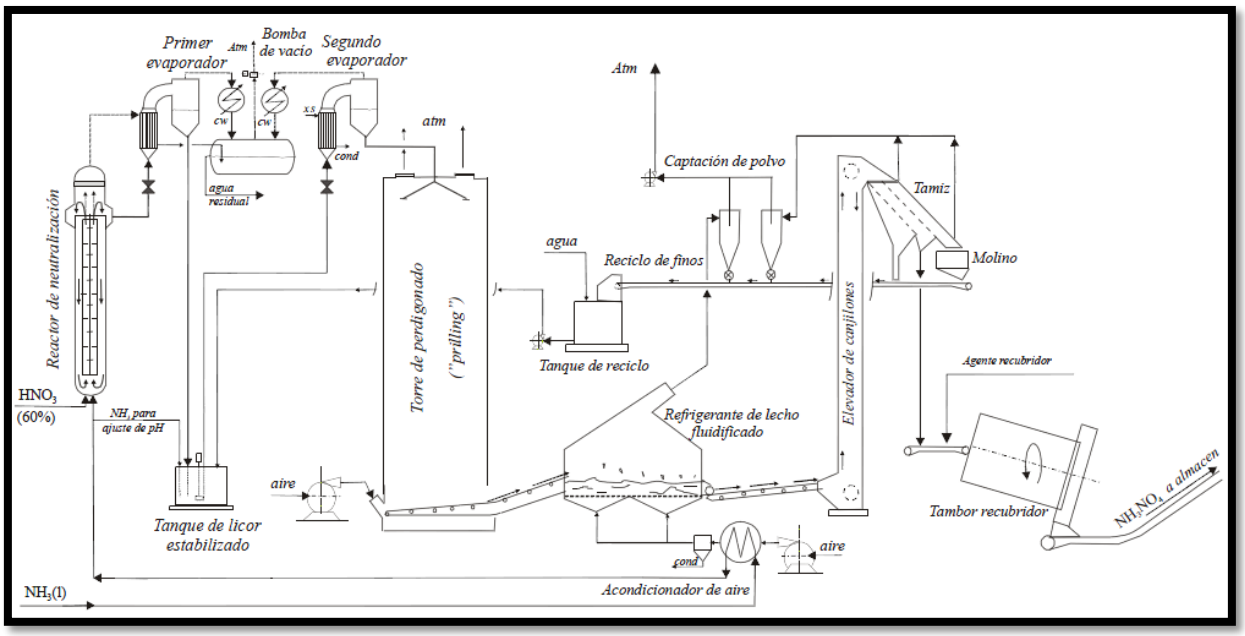


Figura 14. Diagrama simplificado de proceso para obtener nitrato de amonio sólido granulado a partir de ácido nítrico y amoniaco, se incluye el control de emisión de partículas (TQI, 2007e)

Los consumos de este proceso son variables según la configuración de la planta, el siguiente recuadro resume la información recolectada en la Unión Europea.

Recuadro 16. Consumos básicos requeridos para la elaboración de productos de nitrato de amonio (BREF, 2007a).

Producto	Vapor kg/ton de producto	Electricidad kWh/ton de producto	Agua de enfriamiento m^3/día	Total de energía usada GJ/ton de producto
Calcio nitrato de amonio	13 150 a 200	13.2	24,500	
Nitrato de amonio sólido	0 a 50	25 a 60		0.7 0.09 a 0.22
Sulfato nitrato de amonio	-170	5		

Nota 1 en el caso del nitrato de amonio sólido, la información es de una fuente diferente en cada valor reportado.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE SALES DERIVADAS DEL ÁCIDO NÍTRICO

Este proceso, el principal impacto ambiental lo constituyen las emisiones al aire de partículas sólidas, constituidas por nitrato de amonio y materiales adicionados, amoniaco y ácido nítrico (BREF, 2007a).

El amoniaco y el ácido nítrico se emiten principalmente de la etapa de neutralización y formación de la solución y de los granuladores. Las partículas se generan en la mayor parte de las operaciones llevadas a cabo en este proceso (USEPA, 1993e).

Las fuentes de emisión son los neutralizadores y evaporadores, principalmente de ácido nítrico y amoniaco. La corriente de vapor generado en la neutralización contiene amoniaco y algo de nitrato de amonio como partículas. La cantidad de emisiones generadas dependen de las condiciones de operación y diseño de la planta, en el siguiente recuadro se resume la cuantificación de emisiones de los contaminantes antes mencionados a partir de diferentes etapas de proceso.

Recuadro 17. Emisiones de partículas, amoniaco y ácido nítrico de las diferentes etapas de proceso de la síntesis y elaboración de productos de nitrato de amonio. Tomado de (USEPA, 1993e)

Etapa de proceso	**Partículas S/C Kg/Mg de producto**	**Partículas C/C Kg/Mg de producto**	**NH3 S/C Kg/Mg de producto**	**HNO_3 S/C Kg/Mg de producto**
Neutralizadores	0.045 a 4.3	0.002 a 0.22	0.43 a 18	0.042 a 1
Evaporadores	0.26	Sin dato	0.27 a 16.7	Sin dato
Operaciones de formación de sólidos				
Torres de granulado de alta densidad	1.59	0.60	28.6	Sin dato
Torres de granulado de alta densidad	0.46	0.26	0.13	Sin dato
Tambores rotatorios de granulado	146	0.22	29.7	Sin datos
Granuladores PAN	1.34	0.02	0.07	Sin datos
Enfriadores y secadores				
Enfriadores de granulado de alta densidad	0.8	0.01	0.02	Sin datos
Enfriadores de granulado de baja densidad	25.8	0.26	0.15	Sin datos
Secadores de granulado de baja densidad	57.2	0.57	0 a 1.59	Sin datos
Enfriadores de tambor rotatorio	8.1	0.08	Sin datos	Sin datos
Enfriadores PAN	18.3	0.18	Sin datos	Sin datos
Otros				
Operaciones de recubrimiento	<2 (95% de recuperación En el lavador de reciclo)	<0.02 (95% de recuperación En el lavador de reciclo)	No aplica	No aplica
Operaciones de carga	<0.01	Sin datos	No aplica	No aplica

Nota Algunos datos de emisión están basados en información recopilada por la EPA, con su método 5.
Nota 2: Los intervalos son debido a la variación en la operación de las plantas.

El documento de la Unión Europea para las mejores técnicas disponibles para la industria química inorgánica de gran volumen de producción (BREF, 2007a), presenta en su sección 9.3 información de emisiones de partículas y vapores amoniaco vinculadas a los tipos de plantas y sistemas de control usados por las instalaciones estudiadas en los países miembros.

En general se observan emisiones que van desde 1 a 400g/ton de producto para partículas (de varias etapas de proceso y diferentes plantas) y de 0 a 49g de NH_3 (vapores) por tonelada de producto (de varias etapas de proceso y diferentes plantas). Una planta reporta emisiones de F como HF desde su lavador de gases, la planta produce calcio nitrato de amonio (BREF, 2007a).

MANUFACTURA DE SULFATO DE AMONIO

El sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$) es otra sal que se usa principalmente como fertilizante, en los Estados Unidos de América se producen cerca de 2.7Mg por año en cerca de 35 plantas. Esta sustancia se sintetiza a partir de amoniaco y ácido sulfúrico, sin embargo, también se puede obtener (o recuperar, según se vea) principalmente de los siguientes procesos industriales (USEPA, 1996).

1. Como subproducto en la síntesis de caprolactama ($(CH_2)_5COHN$),
2. Como subproducto de la coquización,
3. Como subproducto en la manufactura de níquel,
4. Como subproducto en la síntesis de metil metacrilato,
5. Como subproducto del lavado de gas de cola en la síntesis de H_2SO_4.

La siguiente figura representa los principales procesos de los que se obtiene esta sal.

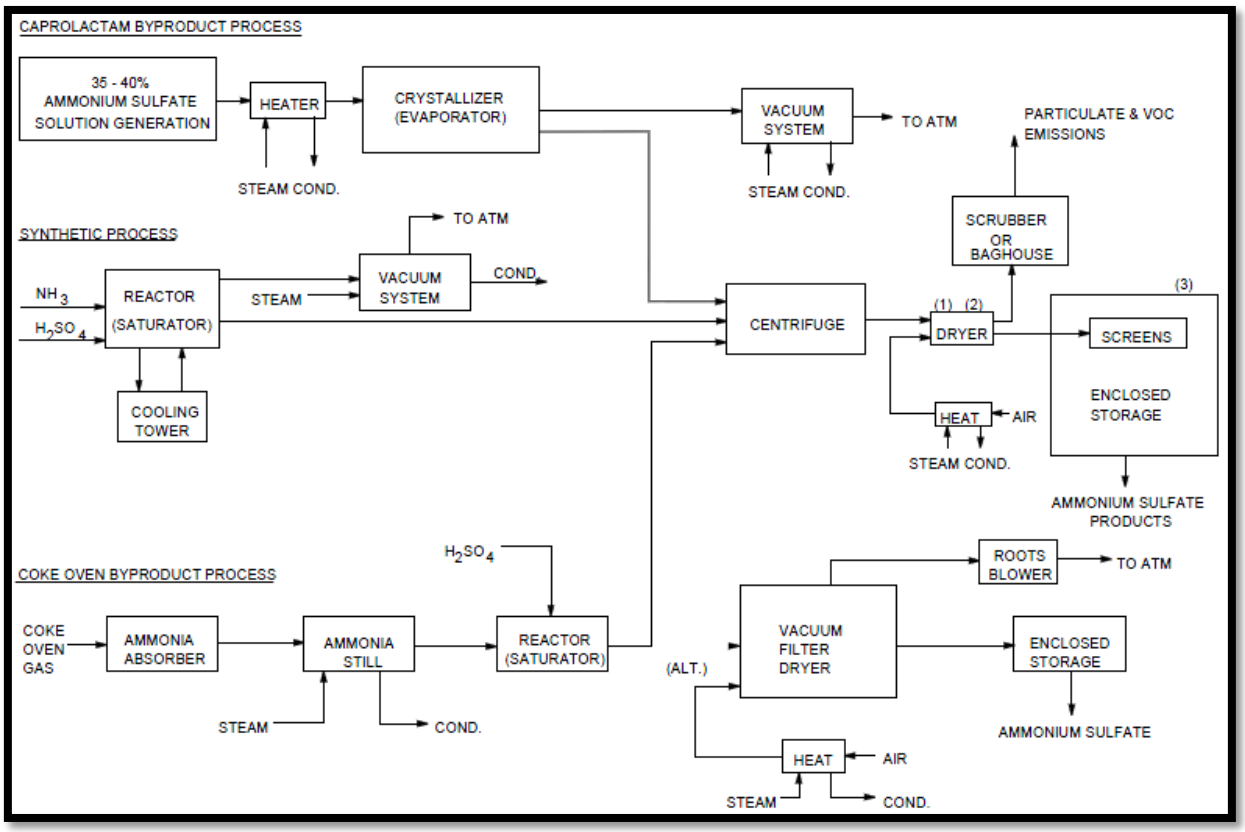


Figura 15. Principales procesos de los que se obtiene sulfato de amonio. Modificado de (USEPA, 1996). Notas: (1) Secador de lecho fluidizado o rotatorio, (2) Las coquizadoras generalmente cuentan con secado y/o centrifugado. (3) El producto de las coquizadoras no se tamiza

El proceso de síntesis de sulfato de amonio consiste en hacer reaccionar el amoniaco con ácido sulfúrico, la síntesis se resume en la siguiente reacción general:

$$NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

La reacción de neutralización es muy rápida, una vez formada la sal, las operaciones de manufactura del producto final son parecidas. Los cristales se forman al recircular la solución o licor madre a través de un evaporador que concentra la solución. Los cristales formados se separan del licor en una centrífuga. Para el caso del proceso de caprolactama, el producto es llevado antes a un tanque de sedimentación para reducir la carga de la centrífuga. El licor saturado se recircula a la salmuera del evaporador. Los cristales que contienen de 1 a 2.5% en peso de humedad después de la centrifuga, se alimentan a un secador que puede ser rotatorio o de lecho fluidizado. Los secadores de lecho fluidizado son calentados con vapor mientras que los rotatorios pueden serlo a fuego directo, usando algún combustible (gas natural, combustóleo etc.) o con vapor (USEPA, 1996).

En plantas de coque, se utilizan filtros rotatorios de vacío en vez de centrifugas y secadores. La capa de cristal se deposita en el filtro y luego es recuperado. Por lo

general, en producto se almacena así ya que no es necesario tamizarlos aunque contengan una amplia distribución de tamaños de partícula (USEPA, 1996).

En las plantas de síntesis, es necesario adicionar al producto final seco (una sustancia orgánica de alto peso molecular) para evitar las aglomeraciones. Por lo general, en este tipo de procesos, si es necesario tamizar el producto para separar los cristales finos de los más gruesos o terrones formados. El tamizado se realiza en un área cerrada para reducir al mínimo las emisiones de polvos (USEPA, 1996).

El sulfato de amonio se puede usar como fertilizante solo o se puede mezclar con otras sustancias para formar un fertilizante compuesto. El sulfato nitrato de amonio se hace mezclando el sulfato de amonio con una solución de nitrato de amonio, también (BREF, 2007a).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE SULFATO DE AMONIO

El principal impacto de esta industria es la emisión de partículas de sulfato de amonio, principalmente de los gases de salida de los secadores. Otras operaciones como la evaporación, tamizado y manejo de materiales no son fuentes significativas.

Las partículas arrastradas dependen de la velocidad de los gases y de la distribución de partículas. La velocidad de los gases y por lo tanto, la tasa de emisión, varía según el tipo de secador. De forma general, la velocidad de los gases de los secadores de lecho fluidizado son mayores que los secadores rotatorios y de tambor (USEPA, 1996).

Para el caso del proceso de caprolactama, también se emite una cantidad relativamente pequeña de compuestos orgánicos volátiles (como la caprolactama) de los secadores (USEPA, 1996).

Algunas plantas utilizan filtros de casas de bolsas para el control de estas emisiones, sin embargo, lavadores húmedos, como los venturi y centrífugos son más adecuados para capturar los polvos arrastrados en los gases de los secadores. Los lavadores líquidos utilizan corrientes de procesos como fluido de lavado para que las partículas colectadas se reciclen al proceso (USEPA, 1996).

Además de las partículas, los gases de combustión generados en para la operación de secado, dependen principalmente del combustible utilizado, si es el caso. En el siguiente recuadro se muestra la información sobre estas emisiones proporcionada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América o USEPA.

Recuadro 18. Emisiones de partículas y compuestos orgánicos volátiles derivados de la síntesis y manufactura de sulfato de amonio (USEPA, 1996)

Tipo de secador	Partículas (kg/Mg de producto)	Compuestos orgánicos volátiles (kg/Mg de producto)
Rotatorios		
Sin control	23	0.74
Con lavador húmedo	0.02	0.11
De lecho fluidizado		
Sin control	109	0.74
Con lavador húmedo	0.14	0.11

Nota: La emisión de COV son para las plantas de caprolactama.
Nota 2: La USEPA califica a la información de emisiones como "C" excepto la de partículas para los lavadores húmedos de gases de secadores rotatorios que es "A".

ÁCIDOS INORGÁNICOS

Existe una gran variedad de estos compuestos, industrialmente tienen una gran importancia ya que sirven de materia prima y de insumos en muchos procesos. Los más importantes son:

1. Ácido clorhídrico,
2. Ácido nítrico,
3. Ácido sulfúrico,
4. Ácido fluorhídrico,
5. Ácido fosfórico.

El ácido clorhídrico es un subproducto de la industria del cloro álcali y su producción por esta vía se explicó previamente aunque actualmente su producción a partir de productos clorados es importante y explica dicha vía aquí. El ácido nítrico se explicó previamente como derivado del amoniaco ya que es la principal vía de producción actualmente. La producción de los siguientes 3 compuestos se explica a continuación. Cada uno constituye una industria independiente de las otras aunque puedan coexistir con otros procesos para obtener estos productos a partir de materiales aprovechables en éstos. Aunque aquí se muestra la manufactura de ácido fosfórico en esta parte del documento, muchos autores lo incluyen dentro de la cadena productiva de fosfatos y algunos, de forma más particular, en el inicio de la industria de fertilizantes por ser la principal aplicación. La producción de fosfatos se verá más adelante.

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

Este químico es muy versátil en la industria de hoy en día, usado para muchas aplicaciones. Algunos ejemplos son procesos hidrometalúrgicos como la producción de alúmina y TiO_2, producción de hidrógeno, activación de pozos de petróleo, síntesis de dióxido de cloro, ajuste de pH, tratamientos superficiales de limpieza entre muchos otros. También conocido como ácido muriático, el HCl es usado por albañiles para limpiar trabajos con tabique. También es un ingrediente común en muchas reacciones y es muy usado como catalizador en procesos orgánicos, como

la hidrólisis de carbohidratos promovida por este ácido, análoga a la que ocurre en el tracto digestivo de muchos mamíferos, incluidos los humanos (USEPA, 1993k).

La producción de HCl se puede llevar a cabo por varios procesos adicionales a eliminación de hidrógeno/recuperación de HCl mostrado anteriormente, sin embargo, en la actualidad, más del 90% de la producción de cloro industrial en los Estados Unidos de América se obtiene como subproducto de las reacciones de cloración. Algunos ejemplos de esta reacción, muy comunes en la industria son la producción de diclorometano, tricloroetileno, percloroetileno y cloruro de vinilo.

La síntesis de HCl se puede llevar mediante las siguientes reacciones básicas:

1. A partir de los elementos constituyentes, que es como se obtiene como subproducto de la producción de cloro gas y álcalis:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

2. De la reacción de cloruros de metales, particularmente los alcalinos con ácido sulfúrico o sulfato ácido:

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$
$$NaCl + NaHSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + HCl$$
$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

3. Como subproducto de la reacción de cloración, como ya se mencionó. Estas reacciones ocurren en buena parte en la industria petroquímica (producción de DCE, CVM y PVC por ejemplo):

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$$
$$C_2H_4Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl_3 + HCl$$

4. Descomposición térmica de cloruros metálicos contenidos en el licor de tratamiento:

$$2FeCl_3 + 6H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O + 6HCl$$

5. De la incineración de desechos constituidos por compuestos orgánicos clorados. Propios de centros de tratamiento de residuos y de industrias que producen estos compuestos y los destruyen para recuperar HCl (como la síntesis de DCE y CVM):

$$C_4H_6Cl_2 + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O + 2HCl$$

Por la importancia que tiene, respecto a la producción actual (al menos en los Estados Unidos de América), se amplía la información de producción de cloro en este proceso, los detalles de los procesos que obtienen cloro como subproducto en

el tratamiento de residuos peligrosos, en la industria pretroquímica y metalúrgica no se describen en el presente documento.

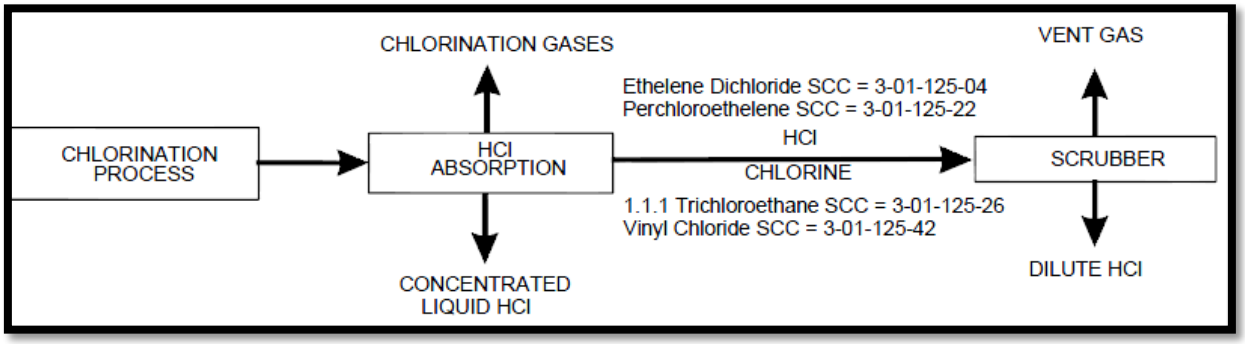


Figura 16. Esquema simplificado de obtención de cloro como subproducto de la cloración de hidrocarburos. (Sin detalles del proceso de cloración), tomado de (USEPA, 1993k)

Después del proceso de cloración, el gas que contiene HCl se lleva a una columna de absorción, donde el HCl líquido concentrado se produce a partir de una solución de HCl débil, los gases libres de ácido generalmente pasan a otra etapa de tratamiento antes de ser liberados. Muchas plantas reutilizan el ácido en su proceso para minimizar al máximo el consumo de producto fresco, otras lo venden, según sea el caso.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

Puesto que la producción de HCl hoy en día es como un subproducto, las emisiones serán de acuerdo al proceso que lo genere y los sistemas de control que se tengan para disminuir y recuperar el compuesto. La USEPA reporta que las emisiones de HCl sin lavador final son de 0.9kg de HCl a la atmósfera por cada Mg de HCl producido o recuperado , mientras que el uso de lavador final produce emisiones de 0.08kg de HCl por cada Mg de HCl recuperado (USEPA, 1993j).

La Unión Europea no tiene un documento particular para producción de este compuesto pero si trata el tema en los documentos propios de los procesos que lo obtienen como subproducto.

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ÁCIDO SULFÚRICO

El ácido sulfúrico (H_2SO_4) es el insumo químico que se produce más que cualquier otro en el mundo, se usa como materia prima para una gran cantidad de productos y en operaciones de manufactura. Cerca del 70% de la producción se destina para elaborar fertilizantes fosforados. Otros usos incluyen lixiviado de cobre, producción de pigmentos, refinación de petróleo, producción de papel, manufactura de explosivos, fibras sintéticas, en la refinación de múltiples metales (cobre, zinc etc.), en operaciones de limpieza de superficie y en la industria de recubrimientos y en general, en la producción de compuestos químicos orgánicos. En el mundo se

producen cerca de 150Mton al año, la mitad de ésta proviene de los Estados Unidos de América, Japón y Europa Occidental (USEPA, 1993o) (BREF, 2007a) (TQI, 2007f).

La siguiente figura da una vista general de las materias primas, consumidores y ciclos de uso en la economía del H_2SO_4.

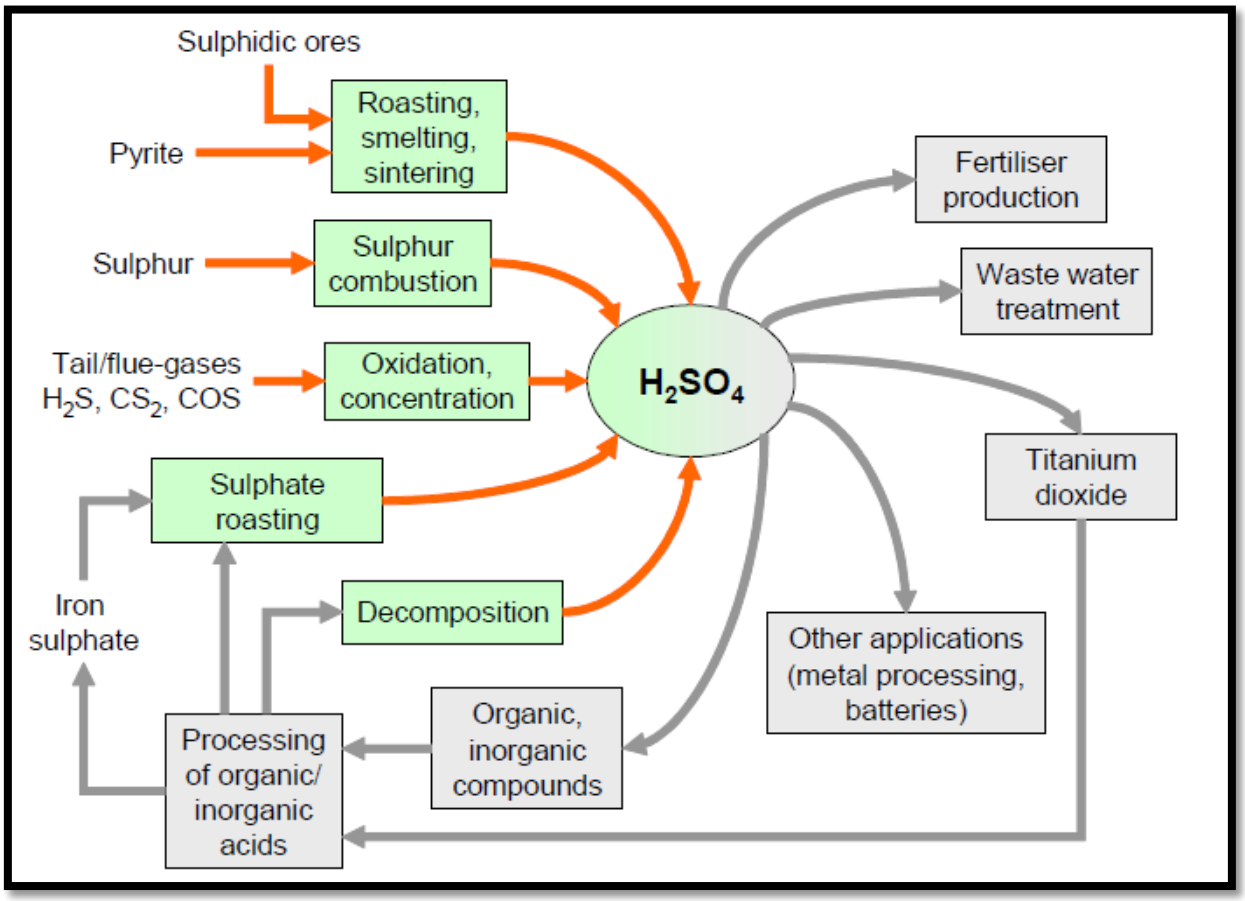


Figura 17. Fuentes de materia prima, consumos y usos generales en el ciclo económico del acido sulfúrico actualmente. Arte tomado de (BREF, 2007a) con información de (TAK-S, 2003)

La producción de H_2SO_4 se lleva a cabo a partir de SO_2 que se puede obtener de diferentes fuentes como ya se dijo. El SO_2 es convertido en SO_3 en fase gaseosa mediante una reacción de equilibrio, usando un catalizador:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longleftrightarrow SO_3 \quad \Delta H = -99KJ/mol$$

Consideraciones termodinámicas y estequiométricas se toman en cuenta para maximizar la formación de SO_3. El equilibrio de este sistema (SO_2/SO_3) es inestable y tiende a ajustarse al modificarse una variable (o varias) de tal forma que se haga más estable que la condición inicial, por tal motivo se han desarrollado una serie de

estrategias para maximizar la producción de SO_3, de forma muy general éstos son (BREF, 2007a), (TQI, 2007f):

1. Puesto que la reacción es exotérmica, la remoción de calor favorece la conversión de SO_2 en SO_3,
2. Incrementando la concentración de oxígeno,
3. Removiendo el SO_3 del sistema (que es el caso del proceso de doble absorción).
4. Incrementar la presión ya que existen más moles en los reactivos que en los productos,
5. Selección del catalizador, para reducir la temperatura de trabajo,
6. Mayor tiempo de residencia para la reacción.

Para optimizar el sistema en esta dirección, se requiere de un balance entre la velocidad de reacción y el equilibrio. Sin embargo, este valor "óptimo" depende del a concentración de SO_2 del gas "crudo" y de la variabilidad de concentración que éste tenga. Por consecuencia, cada proceso se ajusta a las características de la fuente de SO_2 disponible (TQI, 2007f). La siguiente figura muestra una vista muy general del proceso de producción de azufre que da una buena idea de lo más básico de esta industria.

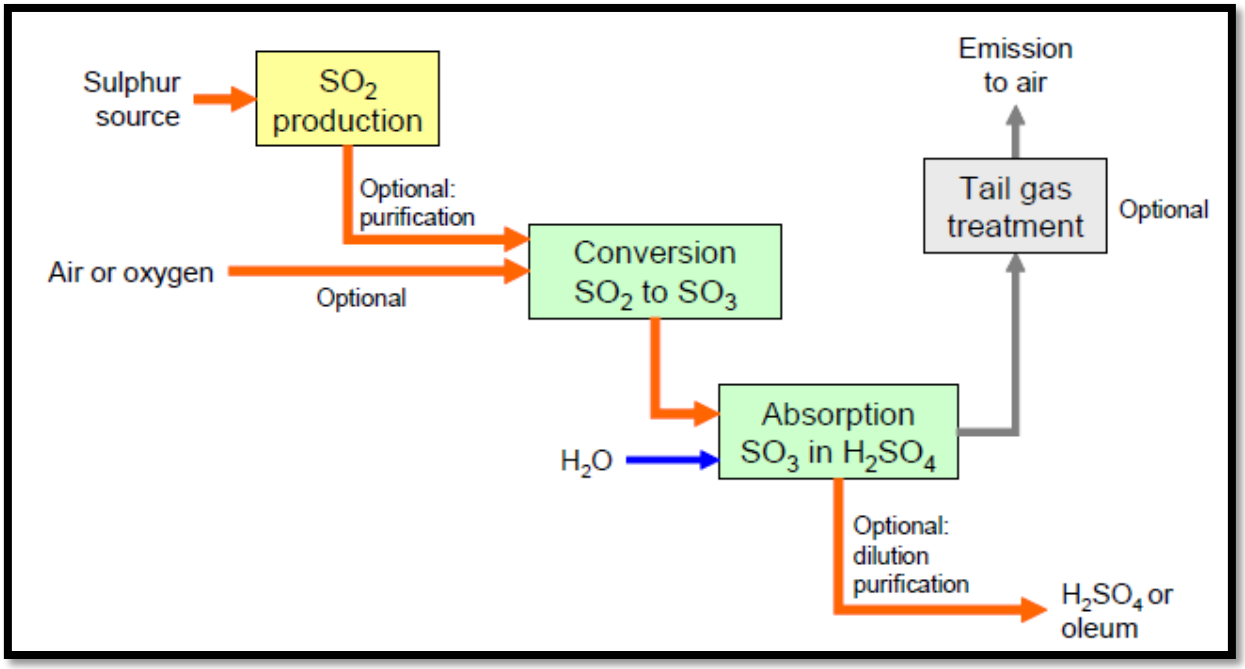


Figura 18. Esquema básico de la producción de ácido sulfúrico, que toma en cuenta las etapas básicas y el origen del SO_2 que determinará la arquitectura del proceso especifico. Arte de (BREF, 2007a) con información de (TAK-S, 2003)

Fuentes de azufre para la producción de SO_2

Para empezar a describir la síntesis del H_2SO_4, la primera parte del proceso se diseña según la fuente de SO_2 usada, el azufre elemental es la principal fuente con

43.7%, el azufre recuperado del proceso de metales no ferrosos (sulfuros de metales como el Zn, Cu, Hg, Pb etc.) corresponde al 39%, de la regeneración de H_2SO_4 se obtiene el 7.5%, del proceso de la pirita (FeS_2) 4.2% y de otras fuentes, incluyendo la regeneración 5.6%. Esta información proviene del grupo de países EU-25 más Noruega y Suecia (BREF, 2007a).

Combustión de azufre elemental. El azufre elemental se obtiene en grandes cantidades del proceso de desulfuración del gas natural y petróleo, por lo que muchos autores lo consideran un "derivado" del petróleo o petroquímico secundario. El proceso Clauss es el más utilizado en la industria petroquímica aunque también se aplica a otras industrias.

Algunas plantas de ácido sulfúrico se instalan cerca o incluso dentro de los complejos petroquímicos para ahorrar costos de transporte de la materia prima. El azufre elemental se entrega preferentemente líquido a 140 a 150ºC aunque también se puede comprar en estado sólido. Cuando es necesario se filtra antes de la combustión para evitar problemas posteriores.

La combustión se efectúa en una etapa o dos, operando entre 900 y 1500ºC. La unidad de combustión consiste en una cámara seguida de un calentador de recuperación de energía. El contenido de SO_2 en los gases de combustión es de hasta 18% v/v y el contenido de O_2 es de cerca del 3%. Los gases de entrada a la unidad d conversión generalmente de 7 a 13%, si es necesario, se ajusta la concentración adicionando aire.

Regeneración de H_2SO_4 gastado. Los ácidos gastados provienen de procesos en donde se usa el H_2SO_4 o el SO_3 como catalizadores (reacciones de alquilación, nitración, sulfonación etc.) o en algún otro proceso en donde se use H_2SO_4 para limpiar, secar o eliminar agua.

La descomposición térmica del H_2SO_4 se lleva a cabo bajo condiciones oxidantes en un horno a temperatura mayor de 1000ºC, el proceso se describe claramente en la siguiente ecuación:

$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \quad \Delta H = +202KJ/mol$$

Para lograr la combustión, el ácido gastado se atomiza en pequeñas gotas para lograr una buena descomposición. La energía la proveen mediante la inyección de gases de combustión calientes, mismos que diluyen la concentración de SO_2. La dilución se puede controlar (disminuir) precalentando el aire de combustión o enriqueciendo la corriente con O_2.

Los residuos que contienen ácido sulfúrico (gastado) son calentados en un horno rotatorio (kiln) sobre una cama de coque a temperaturas de 400 a 1000ºC. El H_2SO_4 presente se descompone en SO_2. La presencia de coque genera CO, CO_2 y otros hidrocarburos (COVs) en los gases de salida. Los materiales inorgánicos como Mg,

Fe, Pb y otros metales se quedan en el coque. Los gases de salida se tratan mediante oxidación térmica a temperaturas de 1100 a 1300ºC con tiempos de residencia adecuados.

El contenido de SO_2 en los gases de combustión depende principalmente de la composición de los residuos tratados, que por lo general varía entre el 2 y el 15%. Si la concentración de SO_2 es baja o se tienen variaciones importantes, se puede adicionar azufre elemental a la carga. Los gases de combustión que salen de la etapa de oxidación térmica se llevan a un equipo de recuperación de energía para producir vapor o a veces, electricidad, posteriormente son limpiados, se eliminan las nieblas y secados antes de ser recalentados para entrar a la etapa de conversión. Como alternativas se tiene la producción de SO_2 líquido o la producción de bisulfito de sodio como coproducto de la planta de ácido sulfúrico.

Tostado de pirita. Llevado a cabo en tostadores de lecho fluidizado. Este proceso es muy eficiente desde el punto de vista industrial ya que los productos obtenidos son un gas rico en SO_2, óxido de hierro y energía. Una tonelada de pirita produce 2 toneladas de ácido, además de que el oxido de hierro se utiliza en la industria metalúrgica (siderúrgicas o fundidoras) para obtener hierro metálico.

Dado el carácter heterogéneo que puede tener la pirita como materia prima, el contenido de SO_2 puede tener pequeñas variaciones (al menos actualmente, antes fue mayor). Los gases obtenidos por lo general son tratados en 3 o 4 etapas que pueden incluir ciclones, filtros de bolsas, lavadores y precipitadores electrostáticos. El agua residual del lavado debe de tratarse antes de descargarse. El gas limpio, se diluye con aire para dar una concentración de SO_2 de entre 6 y 10%, luego es secado antes de entrar a la etapa de conversión.

Durante la producción de TiO_2 y el tostado de sulfatos de metales es posible recuperar ácido sulfúrico gastado, estas plantas utilizan vacío y calentamiento para recuperar y reconcentrar el H_2SO_4 gastado y una vez listo reciclarlo al proceso.

Azufre del tostado de sulfatos metálicos. La descomposición de sulfatos se lleva en varios tipos de hornos, como los tipo kiln rotatorios o los de lecho fluidizado a mas de 700ºC con la adición de azufre elemental, pirita, coque, plásticos, alquitranes, lignito, carbón duro, aceites y/o combustóleos como combustibles compensatorios. La concentración de SO_2 en los gases de combustión depende del tipo de combustible, de las etapas de limpieza de gases y del secado. Comúnmente se busca obtener concentraciones de 6% aunque la variabilidad es relativamente alta.

Los gases calientes obtenidos primero se enfrían en un calentador de recuperación de energía hasta una temperatura de 350 a 400ºC para luego entrar al proceso de limpieza. Los gases limpios se alimentan a la planta de ácido sulfúrico, propiamente a la unidad de conversión ya que las etapas antes descritas son las que generan el SO_2.

Producción de metales no ferrosos. De procesos metalúrgicos como el tostado, fundición y sinterizado de menas de metales para obtener Cu, Zn, Pb metálicos entre otros. El azufre obtenido de la industria de metales no ferrosos es considerable (39% del total usado para producir ácido sulfúrico) ya que una fuente importante de estos metales son sus sulfuros y en menor grado, otros minerales que contienen azufre.

Para el caso de esta industria, la producción de azufre tiene una variabilidad elevada, ya que las menas tienden a ser heterogéneas. Las instalaciones de extracción, beneficio, refinado y afinado de metales no ferrosos que producen adicionalmente ácido sulfúrico o aquellas que trabajan en conjunto con ellas (para producir H_2SO_4) incluyen en su diseño el manejo de esta variabilidad.

La mejora en los procesos metalúrgicos de extracción, manejo, conversión (cuando aplique) y concentración de mena de metales en la industria metalúrgica ha contribuido mucho a hacer rentable la producción de ácido sulfúrico a partir del azufre que generan como subproducto, sin embargo, no como para eliminar la necesidad compensar las variaciones. Actualmente existen diseños de procesos metalúrgicos que se enfocan en maximizar la obtención del metal o metales deseados, minimizar el consumo de energía y en recuperar lo más posible de azufre como SO_2 en una corriente de gases adecuada para producir ácido sulfúrico.

Los procesos de la industria metalúrgica no se presentan ni discuten en el presente documento por tratarse de un sector independiente del químico, claramente definido, sin embargo, se hace énfasis en que la industria actual tiende a integrar procesos, tanto similares como no similares para mejorar la calidad de la producción y disminuir el consumo de energía y de costos.

Otras fuentes de SO_2

En la industria actual, existe una gran variedad de procesos que necesitan eliminar el azufre y que lo hacen generando otra fuente de materia prima para producir ácido sulfúrico. Entre las que existen están las siguientes:

1. Gases de combustión procedentes de procesos de conversión catalítica. Como los producidos al hacer gas de síntesis (de varios procesos), gasificadores, unidades de hidrotratamiento e hidrodesulfuración (refinerías), gases de cola del proceso de manufactura de viscosa (rayón) y otros como los procedentes de procesos de catálisis húmeda.
2. Gases de combustión de combustibles con azufre. Como el gas de coque, gasas de combustión de grandes quemadores de carbón y combustóleos El proceso Wellman Lord que remueve SO_2 a partir del uso de soluciones de Na_2SO_3 y que genera corrientes ricas en SO_2 aptas para manufacturar H_2SO_4.
3. De gases producidos en plantas de gasificación. Usadas principalmente para generar energía eléctrica, el gas producido puede contener cantidades importantes de azufre (generalmente como SO_2 y COS) que puede limpiarse para aprovechar el azufre.

Para los casos anteriores se considera la producción de H_2SO_4 como un proceso de recuperación de un subproducto y de eliminación de emisiones contaminantes.

Conversión

La primera parte del proceso entrega una corriente de gases con una concentración adecuada de SO_2 (según sea el caso) a la etapa de conversión. Ésta es en la que el SO_2 se transforma en SO_3 mediante un proceso catalítico. Muchos procesos se han desarrollado a lo largo de los años para obtener H_2SO_4 con el fin de hacer la producción barata, eficiente y de adaptarse a los recursos disponibles de cada caso. En general se puede habar de los siguientes procesos existentes hoy en día (BREF, 2007a):

1. Proceso de contacto simple, absorción simple,
2. Proceso de contacto doble y absorción doble,
3. Proceso de catálisis húmeda,
4. Proceso combinado de catálisis húmeda y seca.

Siendo muy común el proceso de contacto simple y doble hoy en día y sobre todo en los Estados Unidos de América, (USEPA, 1993o).

Los catalizadores usados son compuestos de vanadio, platino y óxidos de hierro ya que son los que han probado ser satisfactorios técnicamente, actualmente el uso de pentóxido de vanadio (V_2O_5) es el más utilizado. Catalizadores comerciales contienen entre el 4 a 9% de V_2O_5 como componente activo, junto con sulfatos de metales alcalinos como promotores. Bajo condiciones de operación, éstos forman una masa fundida en donde la reacción ocurre. Normalmente el sulfato de potasio se usa como promotor pero en años recientes se ha introducido el uso de sulfato de cesio ya que disminuye el punto de fusión, lo que hace que se puede operar a menor temperatura. Como soporte generalmente se usa alguna forma de sílice (BREF, 2007a).

En la práctica, el intervalo de temperaturas va de 410 a 440ºC para catalizadores comunes y corrientes y de 380 a 410ºC para los que usan cesio. Operar entre 600 a 650ºC es posible a veces necesario aunque se acorta la vida del catalizador, operar a una temperatura mayor lleva a una pérdida total de éste. La vida útil de estos catalizadores es de aproximadamente 10años aunque varía según cada caso según la operación, cuidado del catalizador y otras variables de proceso (BREF, 2007a).

Los convertidores más utilizados, al menos hasta ahora son de dos tipos principalmente y son:

1. Los de arco de tabiques,
2. Los de vigas de acero y columna (muy utilizados en América del Norte).

Actualmente existen otros diseños que poco a poco ganan terreno y son:

1. De tubo central,
2. Con intercambiadores de calor integrados. En donde el intercambiador se coloca en un tubo central o rodeando la coraza del convertidor.

En los convertidores convencionales, la coraza es de acero, con ladrillos alineados en la parte interna, muchos de ellos con aluminio rociado para protección extra. Una gran ventaja del ladrillo alineado en el recipiente es su gran capacidad calorífica, lo que permite un tiempo de apagado largo sin precalentamiento. La desventaja es que con el tiempo se hacen porosos permitiendo que el gas no pase por el absorbedor intermedio (BREF, 2007a).

Los nuevos diseños de convertidores se hacen generalmente de acero inoxidable del tipo 304 o 321 para asegurar una estabilidad a largo plato. Los costos mayores de estos materiales son compensados por un menor peso, simplemente por el menor grosor de las paredes (TQI, 2007f).

Absorción

Una vez que se genera el SO_3, este se absorbe en agua para generar el ácido sulfúrico, cuya concentración en el absorbedor final es mayor al 98%. La eficiencia de esta etapa está sujeta a (BREF, 2007a):

1. La concentración de H_2SO_4 en el fluido de absorción,
2. La temperatura en la que se lleva a cabo (70 a 120ºC),
3. La distribución del fluido de absorción,
4. La humedad del gas crudo (la niebla pasa el equipo de absorción),
5. Temperatura del gas de entrada,
6. La forma de hacer la absorción (contracorriente o co-corriente).

Tratamiento de gases de cola de la manufactura de ácido sulfúrico

El proceso genera gases residuales, también llamados de cola que tiene todos aquellos que no se absorbieron. Éstos tienen restos de SO_2 y SO_3 entre otros contaminantes que necesitan ser eliminados o al menos reducirnos en volumen antes de que el gas de cola se emita a la atmósfera. Para hacerlo existen las siguientes unidades.

1. Lavado con NH_3,
2. Lavado con ZnO,
3. Proceso “sulfazide”,
4. Lavado con H_2O_2.

Eliminación de mercurio (en producto o en gases de proceso)

En algunos casos, es necesario remover contaminantes específicos como el mercurio, contaminante que puede acabar en el producto al llegar de la misma fuente de SO_2, que también incluye el quemar ácido sulfúrico contaminado para producir

SO_2. El mercurio se puede remover de los gases o desde el producto terminado. Para removerlo de los gases de proceso (corriente que contiene el SO_2 entre otros compuestos) se tienen varias unidades.

1. Lavado de gases con solución de Hg^{+2} con la formación de Hg_2Cl_2,
2. Kalomel,
3. Lavado con H_2SO_4, formando Hg_2SO_4,
4. Absorción en pellets con PbS formando HgS,
5. Lavado con solución de tiocianato, formando HgS,
6. Filtro con carbón activado para absorber HgO,
7. Filtro de selenio para formar HgSe.

Tratamientos del producto terminado

En algunas ocasiones, puede ser necesario tratar el ácido sulfúrico producido para adecuarlo y poderlo entregar a las condiciones requeridas. Algunas de las operaciones más comunes son:

Dilución. Se usa agua o vapor condensado para obtener las concentraciones necesarias. Se realiza diluyendo el agua en el ácido y no al contrario, cuidando el calor de dilución que es mucho. Muchas empresas productoras de ácido sulfúrico no lo hacen, vendiendo el producto concentrado y dejando que el cliente se encargue de esta etapa (BREF, 2007a).

Lavado de SO_2. El ácido caliente se lava con aire para reducir la concentración de SO_2 a menos de 30mg/kg. Los gases producidos se regresan a la etapa de contacto (BREF, 2007a).

Remoción de partículas. Después de un paro por manteniendo, el producto puede tener partículas contaminantes. La remoción se hace frecuentemente mediante filtrado al momento de la carga del producto en tanques (BREF, 2007a).

Desnitrificación. Algunas veces, se forma $NOHSO_4$ (ácido sulfúrico de nitrosilo) el cual se tiene que eliminar, para ello se adicionan reactivos reductores para destruir este compuesto. Algunos de los agentes reductores usados son la urea, sulfato de dihidracina, ácido aminosulfónico, ácido saturado. Cada opción tiene pros y contras y genera subproductos como el N_2, N_2O y NOx con los que hay que lidiar también (BREF, 2007a).

Blanqueado. El ácido obtenido de procesos de fundición o de reciclaje puede contener componentes de carbón que lo obscurecen, cuando es el caso, generalmente se usa H_2O_2 para eliminarlos (BREF, 2007a).

Remoción de mercurio. Un método o proceso existente (usado para H_2SO_4 al 99%) es el llamado “bolchem” que consiste en oxidar los compuestos de Hg a HgO y luego diluir a 80% para que precipiten con tiosulfato como HgS y sean removidos por un filtro. Este proceso logra concentraciones de menos de 0.05ppm de Hg en el

producto. Otros procesos alternativos son la absorción de iones de Hg en intercambiadores de iones y la adición de KI para precipitar el mercurio como HgI_2 (BREF, 2007a).

Producción de óleum

Este producto es una solución de SO_3 en H_2SO_4 concentrado, para elaborarlo, se hace pasar SO_3 del convertidor a una torre en donde se hace fluir a contracorriente con el ácido sulfúrico concentrado (mayor al 98%) (USEPA, 1993o).

Manufactura de ácido sulfúrico mediante un proceso de contacto simple

En la siguiente figura se muestra un esquema de un proceso de contacto simple y de simple absorción, que contiene una buena parte de las características descritas previamente.

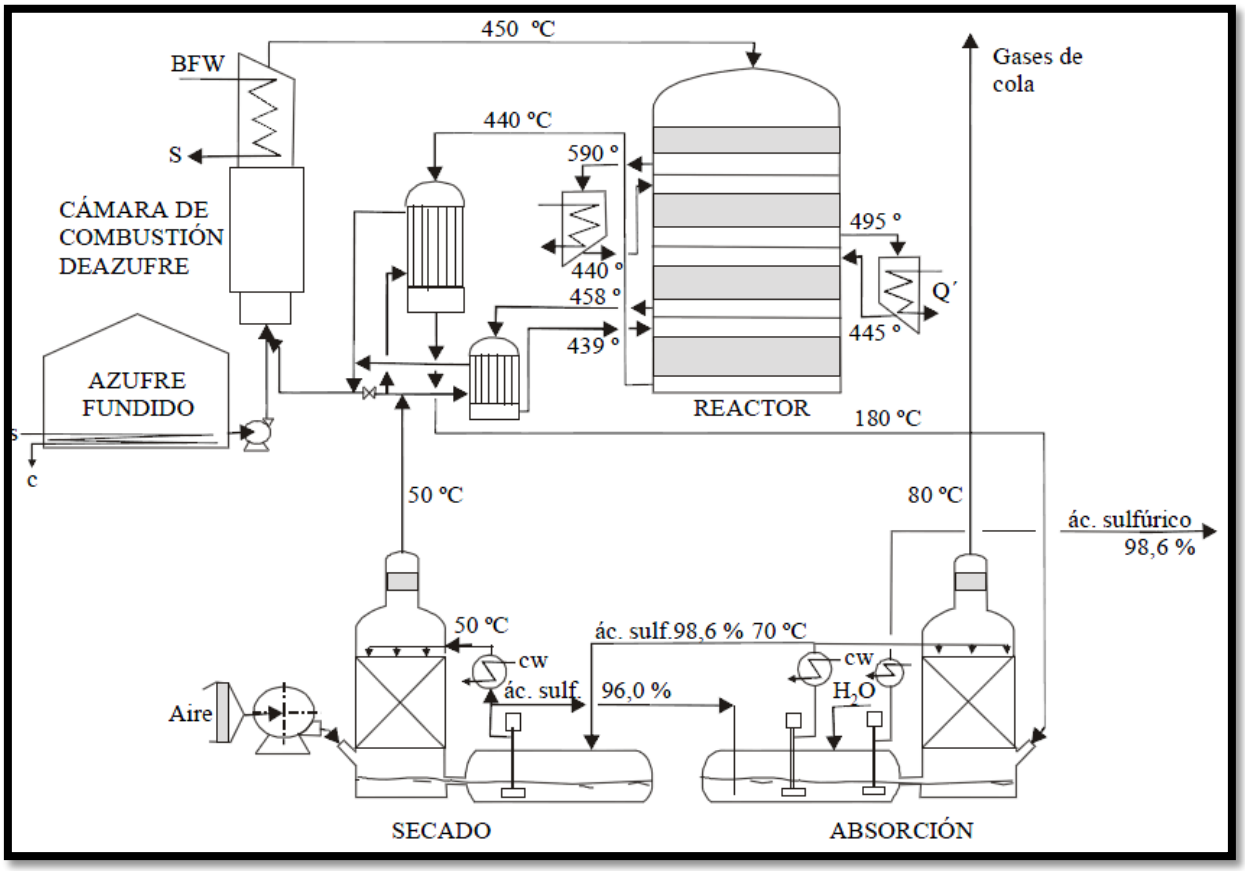


Figura 19. Esquema simplificado de un proceso de fabricación de H_2SO_4 de contacto y absorción simple. Usando una fuente de azufre elemental para producir SO_2 (TQI, 2007f)

El aire de combustión se seca en una torre a contracorriente con ácido sulfúrico concentrado, la taza de O_2/SO_2 usada es cercana a 1.7 Éste entra a la cámara de combustión la cual ocurre a más de 900ºC generando SO_2 y otros gases de

combustión. Estos gases se llevan a un calentador de recuperación de calor en donde se enfrían hasta 450ºC a la vez que producen vapor. De ser necesario se instala un equipo de purificación como los de eliminación de mercurio antes de entregar el gas de proceso al convertidor (en este esquema no fue necesario la etapa de purificación, por lo general es así cuando se usa azufre elemental) (TQI, 2007f).

Después del secado, el SO_2 es convertido en SO_3 usando una serie de 4 camas catalíticas de sales de álcali y pentóxido de vanadio. Cuando es necesario, se inyecta aire de dilución a los gases calientes y la integración energética de la planta puede llevar a que corrientes calientes salientes de las etapas catalíticas, precalienten alguna corriente. Las etapas de enfriamiento intermedio entre las camas catalíticas ayudan aumentar el rendimiento de la reacción.

Posteriormente, el SO_3 formado es absorbido en ácido sulfúrico concentrado y si es necesario, se instala un absorbedor de SO_3 para eliminarlo de las emisiones. El SO_3 reacciona con el agua contenida en la solución aumentando la concentración de H_2SO_4 en ella. La concentración de ácido se puede controlar con el flujo de agua aunque por lo general se prefiere obtener concentraciones elevadas, mayores al 98% (TQI, 2007f).

En este proceso la tasa de conversión de SO_2 y el contenido de este compuesto en el gas de cola están correlacionados. En general, lograr conversiones mayores de 98% es difícil aunque existen plantas que logran llegar al 98.5%. Conversiones de 97.5% se logran sin aplicar medidas primarias o secundarias de reducción (de SO_2 en los gases de cola, que pueden llevar a aumentar la producción de H_2SO_4). Nuevos diseños de plantas logran conversiones entre 98 y 99%, (TAK-S, 2003) (TQI, 2007f).

Las emisiones de SO_2 de estas plantas se consideran elevadas si no se aplican medidas adicionales de reducción de este contaminantes (BREF, 2007a).

Este proceso se utiliza generalmente sirve para corrientes con una concentración de SO_2 de entre 3 y 6%. Tienen un buen balance energético que permite una operación auto térmica (la etapa catalítica es adiabática) para concentraciones mayores al 2% de SO_2 en v/v. Los costos de inversión son relativamente bajos en comparación con las plantas de doble contacto (TQI, 2007f) (BREF, 2007a).

Manufactura de ácido sulfúrico mediante un proceso de contacto doble

En la siguiente figura se muestra un esquema de proceso de doble contacto y doble absorción para producir ácido sulfúrico.

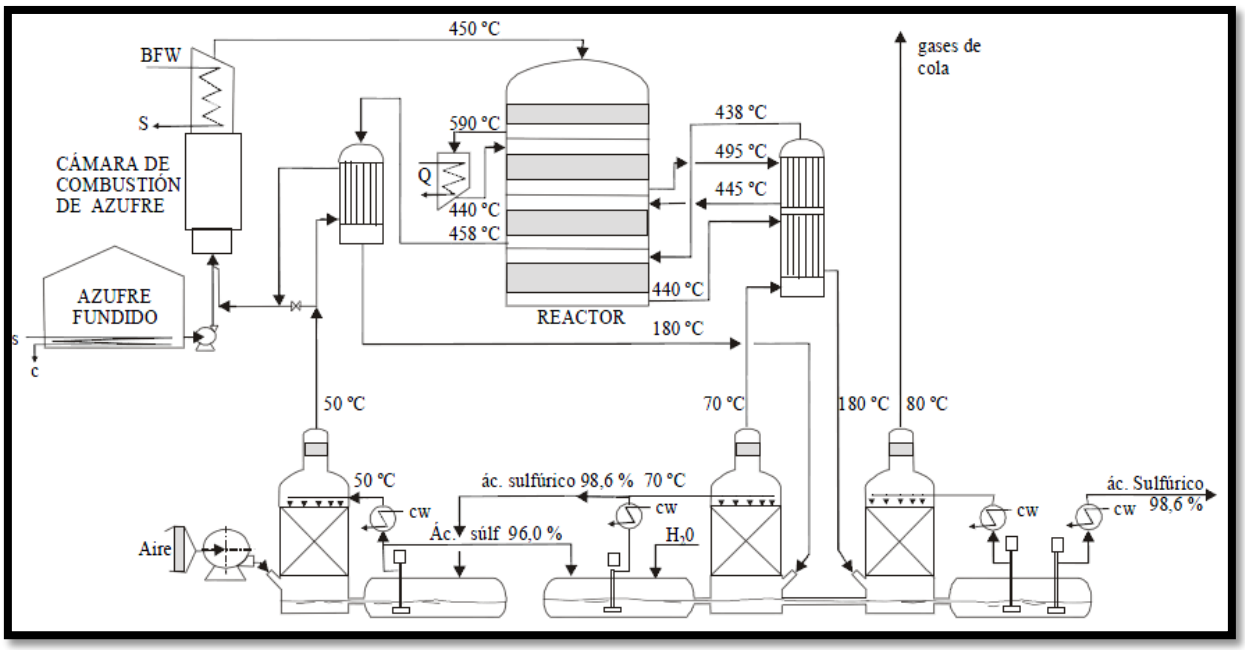


Figura 20. Esquema simplificado de un proceso de fabricación de H_2SO_4 de doble contacto y absorción doble. Usando una fuente de azufre elemental para producir SO_2 (TQI, 2007f)

La explicación de la parte de generación de SO_2 es prácticamente igual a la del proceso explicado anteriormente. En la etapa de conversión, el 85 a 95% de la conversión se logra en una primera etapa catalítica antes de entrar a un absorbedor intermedio, dependiendo del arreglo de las camas catalíticas y el tiempo de contacto. Después de enfriar los gases a aproximadamente 190ºC en un intercambiador de calor, el SO_3 formado se absorben en ácido sulfúrico de concentración entre 98.5 y 99.5%. Si es necesario, se instala un absorbedor de SO_3 corriente arriba del absorbedor intermedio. La absorción del SO_3 cambia el equilibrio de la reacción hacia una mayor formación de este último. El resultado es una conversión mayor, si el gas residual se pasa a través de camas catalíticas adicionales. (Usualmente otras dos). El SO_3 formado en la segunda etapa se absorbe en un absorbedor final (BREF, 2007a).

Las configuraciones más utilizadas en estas plantas son 2+2 (dos camas catalíticas antes del absorbedor intermedio y dos después), 3+1 y 3+2, siendo la última la normal en diseños recientes (TQI, 2007f).

La conversión lograda en estos procesos es de 99.7 a 99.9%, conversiones de 99.8% se logran con 4 camas catalíticas. En industrias con alta variabilidad de concentración de SO_2 (como en la de los metales no ferrosos) se logran conversiones de hasta 99.7% (BREF, 2007a).

Por lo general se utilizan procesos de doble contacto y doble absorción para gases de proceso entre 10 a 11% de concentración de SO_2 aunque se puede adaptar para manejar concentraciones de 5 a 12% sin problema. La temperatura de entrada de los

gases es de 400ºC aproximadamente. Para el caso de que la fuente sea de menas de sulfuros de metales, frecuentemente necesitan de purificación, secado y recalentamiento previos a la etapa de conversión. La energía necesaria se puede obtener del mismo proceso. La inversión para estas plantas es mayor que la de simple contacto y absorción, por lo que económicamente se requiere una corriente de gases de proceso con una concentración de SO_2 mayor a 4.5% v/v.

Otra variación del proceso de doble contacto y doble absorción es el de presión de contacto (solo se tiene una planta en la Unión Europea), que básicamente es igual al de doble contacto y doble absorción pero opera a alta presión (5bar) para favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de SO_3, logrando conversiones entre el 99.98 a 99.985%, lo que hace que los gases de cola tengan una concentración de 20 a 15ppm de SO_2. Las desventajas son un mayor consumo de energía (menos energía de exportación), mayor producción de NOx por tener temperaturas de combustión de azufre mayores (1800ºC) aunque la inversión es de 10 a 17% menor por el ahorro de sistemas de tratamiento de gases de cola (TQI, 2007f).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE ÁCIDO SULFÚRICO

El principal impacto ambiental de esta industria es la emisión de SO_2 residual, que se emite en función inversa de la conversión de este gas en SO_3, por lo que la cantidad de SO_2 emitido se puede calcular fácilmente a partir de la concentración de SO_2 en el gas de proceso y conociendo la eficiencia de conversión del proceso.

Si la fuente de SO_2 contiene carbono (plantas de coque) también habrá emisión de CO, CO_2 y otros hidrocarburos. Si la fuente de SO_2 contiene otras sustancias, éstas por lo regular se remueven limpiando y secando el gas de proceso crudo (por ejemplo partículas).

La USEPA acepta como medida de control de emisiones a toda mejora que lleve a una mayor conversión de SO_2 en SO_3, por lo que los procesos de contacto y absorción dobles se consideran como aptos para cumplir con disposiciones ambientales mientras que en Europa están incorporados a las mejores técnicas disponibles para reducir emisiones.

Haciendo un balance entre la conversión y la emisión de SO_2, la USEPA proporciona la siguiente ecuación de interpolación entre conversiones de 93% a 100%:

$$\frac{\text{kg de } SO_2 \text{ emitidos}}{\text{Mg de producto}} = 682 - 6.82(\%\text{Conversión})$$

Si hay un dispositivo adicional de control de emisiones, entonces se debe de aplicar al SO_2 residual del proceso calculado con la ecuación anterior.

El documento de la Unión Europea para las mejores técnicas disponibles para la industria química inorgánica de gran volumen de producción (BREF, 2007a), presenta en su sección 4.3 información extensa de emisiones de SO_2 vinculadas a los tipos de plantas y sistemas de control usados por las instalaciones estudiadas en los países miembros.

Las nieblas de ácido sulfúrico son ubicadas generalmente en la salida del absorbedor. Estas se forman cuando el SO_3 se combina con el agua a una temperatura menor al punto de rocío del SO_3. Una vez formada dentro del sistema, es muy estable y puede salir del absorbedor.

En general, la cantidad y la distribución de tamaño de partícula dependen de la concentración del producto y de la concentración de agua en el gas de proceso crudo, lo que justifica la operación de secado y el uso de materia prima libre de agua que pueda formar vapor durante la combustión, que se combina con el SO_3 en la medida que los gases se enfrían. La salida de SO_3 sin reaccionar puede formar nieblas de ácido sulfúrico con la humedad de la atmósfera, por lo que también se debe de evitar. Para controlar las nieblas se pueden utilizar filtros de candil de alto desempeño, mallas de alambre, eliminadores de niebla de tubo vertical, panel vertical, horizontales de paneles duales hechos de fibra de vidrio y/o fluorocarbonos resistentes e incluso los lavadores de gases de cola son útiles; los de H_2O_2 ayudan a eliminar el SO2 remanente y recuperan algo de H_2SO_4, los de NH_3 también funcionan convirtiéndolo en sulfato/sulfito de amonio. Para evitar la salida de SO_3 se recurre a una buena operación o si es necesario, se puede instalar un absorbedor (BREF, 2007a) (USEPA, 1993o).

Para la emisión de nieblas de ácido sulfúrico, la USEPA tiene información relacionada con la fuente de SO_2. Las fuentes presentadas y la correspondiente emisión de niebla esta en relación con el contenido de agua de la fuente. Por ejemplo, el azufre elemental brilloso produce muy poca niebla porque prácticamente no contiene agua, sin embargo, el azufre obscuro o el ácido gastado se oxidan formando agua en forma de vapor cuando se queman, este vapor, se combina con el SO_3 conforme el gas se enfría dentro del sistema.

Recuadro 19. Emisiones de niebla ácida al aire según la materia prima utilizada, sin control de emisiones (USEPA, 1993n)

Materia prima	%Oleum producido del total de producción.	Emisiones de niebla (sin control) kg/Mg de producto
Azufre recuperado	0 a 43%	0.174 a 0.4
Azufre virgen claro (brillante)	0	0.85
Azufre virgen obscuro	0 a 100	0.16 a 3.14
Ácido gastado	0 a 77	1.1 a 1.2

Nota: La clasificación de estos factores es de “E” (A es la mejor).
Nota: Las emisiones son proporcionales al óleum en el producto total. Entre más óleum se produzca (entre los límites fijados) la emisión estará más cercana al límite superior.

Las plantas que producen óleum emiten mayores cantidades de niebla, más fina y estable (de 0.5 a 5kg/Mg de producto, usando ácido gastado como MP), en la

medida que se producen concentraciones más fuertes de ácido sulfúrico, la niebla producida tiende a ser mayor. El siguiente recuadro muestra las emisiones al aire de niebla ácida a partir de diferentes materias primas pero con plantas que usan demisters (eliminadores de niebla).

Recuadro 20. Emisiones de niebla ácida al aire según la materia prima utilizada y usando eliminadores de niebla (USEPA, 1993n)

Materia prima	%Oleum producido del total de producción.	Emisiones de niebla (sin control) kg/Mg de producto
Azufre elemental	-----	0.064
Azufre virgen obscuro	0 a 13	0.26 a 1.8
Ácido gastado	0 a 56	0.014 a 0.20

Nota: La clasificación de estos factores es de "E" (A es la mejor). Excepto la emisión que corresponde al azufre elemental que es "C".

En la Unión Europea se tiene información sobre diferentes plantas, (con diferentes sistemas de control y con diferentes procesos para producir H_2SO_4), las emisiones van desde "no detectable" hasta 0.94kg/ton de niebla H_2SO_4 y SO_3 (BREF, 2007a).

Respecto al CO_2, la USEPA menciona que, después de hacer pruebas en 9 fuentes, se tiene una emisión de CO_2 de 4.05kg por Mg de H_2SO_4, calificándolo como factor de emisión tipo "C" (USEPA, 1993n).

La producción de aguas residuales varía mucho según la planta, tipo de proceso y materia prima usada, la Unión Europea reporta la concentración de contaminantes de dos plantas que trabajan con ácido gastado proveniente de la producción de TiO_2. La información se muestra en el siguiente recuadro:

Recuadro 21. Contaminantes emitidos en descargas de agua de plantas de H_2SO_4 que utilizan ácido gastado proveniente de la producción de TiO_2 (BREF, 2007a)

Contaminante	g/ton	g/ton
SO4	2910	2380
Fe	23	90
Pb	0.1	0.38
Ni		0.05
As		0.24
Cd		0.005
Cr		0.38
Zn		1
Cu	0.16	0.1
Hg	0.002	0.02
Nitrógeno total		
DQO	445	19

Los desechos sólidos de esta industria son principalmente catalizador gastado y en algunos casos, la información se resume en el siguiente recuadro.

Recuadro 22. Desechos sólidos generados durante la producción de H_2SO_4 (BREF, 2007a)

Tipo de proceso	Desecho sólido	g/ton de H2SO4 al 100%
Azufre elemental/contacto simple	Catalizador gastado	10 a 20
Azufre elemental/Doble contacto		
Tostado de pirita	Catalizador gastado	Cerca de 40
Fundición de Zn y Pb	Catalizador gastado	20 a 40
Tratamiento de sulfuros de Pb y Cu por lotes	Catalizador gastado	20 a 40
Fundición de Cu	15 a 35% del Catalizador instalado y por operación de tamizado	20 a 40
Descomposición de ácido gastado	Catalizador gastado	40
	Cenizas	400

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE FLUORURO DE HIDRÓGENO

El fluoruro de hidrógeno es otro compuesto químico que se usa en una gran variedad de procesos aunque su mercado es menor al que tiene el H_2SO_4. En la Unión Europea se producen cerca de 300,000 toneladas por año. La mitad de este producto se comercializa en Europa y el resto se exporta. La forma más común de este producto es como líquido anhidro, que es incoloro y fumea al contacto con aire y es soluble en agua, generando ácido fluorhídrico (BREF, 2007a) (USEPA, 1993l).

Los usos comunes de este producto es para pulir y grabar vidrio, en la producción de aluminio (mayor uso), procesado de uranio, alquilación en la industria petroquímica y química, procesos de recubrimiento superficial de acero, producción de fluorocarbonos y clorofluorocarbonos usados en aerosoles y refrigerantes, perfluorocarbonos, manufactura de fluoropolímeros y resinas, solventes, removedores de manchas, surfactantes, farmacéuticos entre otros (BREF, 2007a) (USEPA, 1993l).

En el mercado existen diferentes grados, según las necesidades, que requieren diferentes unidades de purificación. Dado que el HF es una sustancia corrosiva y tóxica, los productores y consumidores de esta sustancia han preparado, a lo largo de los años, particularmente los últimos 25, una serie de guías, normas y recomendaciones para una producción y manejo seguro del HF así como el control de emisiones contaminantes (BREF, 2007a).

El HF anhidro o como ácido se produce por la reacción de conversión de la fluoresparita usando ácido sulfúrico concentrado a alta temperatura como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\mathrm{CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HF + CaSO_4} \qquad \Delta H = 59 KJ/mol$$

Existen reacciones secundarias debido a las impurezas contenidas en la fluoresparita que pueden ocurrir simultáneamente. Formando tetrafluoruro de silicio (SiF_4), dióxido de azufre (SO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), agua y azufre

elemental. Todo esto en concordancia a la siguiente serie de ecuaciones (USEPA, 1993l) (BREF, 2007a):

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$
$$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + CO_2 + 2H_2O$$
$$R_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow R_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (\text{R puede ser Fe o Al})$$
$$CH_3(CH_2)_nCOOH + (2n+3)H_2SO_4 \longrightarrow (n+2)CO_2 + (3n+5)H_2O + (2n+3)SO_2$$
$$Fe + 2H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$MS + H_2SO_4 \longrightarrow MSO_4 + H_2S \quad (M = \text{metales})$$
$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O$$
$$H_2O + SO_3 \longrightarrow H_2SO_4$$

Como se puede ver, el H_2S generado, se transforma en azufre. El agua formada por las reacciones es removida de los gases de reacción mediante absorción en ácido sulfúrico. Se añade óleum para proveer de SO_3 reaccionante y formar ácido sulfúrico y así mantener la concentración de este reactivo en el reactor. Como alternativa, en lugar del CaF2 se puede utilizar H_2SiF_6.

Obtención de la fluoroesparita

Se obtiene de operaciones de minería con un contenido en masa de 30 a 60% de CaF_2 en la mena cruda. Ésta es procesada mediante flotación fisicoquímica para separar otros minerales y posteriormente concentrarla. Los insumos utilizados en este proceso son principalmente ácidos grasos vegetales saturados y no saturados. El proceso de beneficio busca obtener productos de al menos 97% de CaF_2 al menos para la producción de HF. Este producto se denomina “esparita ácida”. En el recuadro siguiente se encuentra la composición general de este producto que se usa como materia prima del HF.

Recuadro 23. Componentes en la esparita ácida, usada como materia prima para producir HF. Con información de (CEFIC, 2000)

Compuesto	**% de contenido en masa (valores máximos aceptables de impurezas).**
CaF_2	>97
SiO_2	<2
$CaCO_3$	<2
Óxidos de Fe y Al	<2
$MgCO_3$	<1
$BaSO_4$	<1
Sulfuros (como S)	<0.05
Fosfatos (como P_2O_5)	<0.2
Restos de químicos de flotación	<0.3

Producción y opciones de incremento de capacidad

A continuación se presentan las opciones de incremento de capacidad y producción para HF existentes en la industria, la siguiente figura las resume, posteriormente se dan detalles sobre estos procesos.

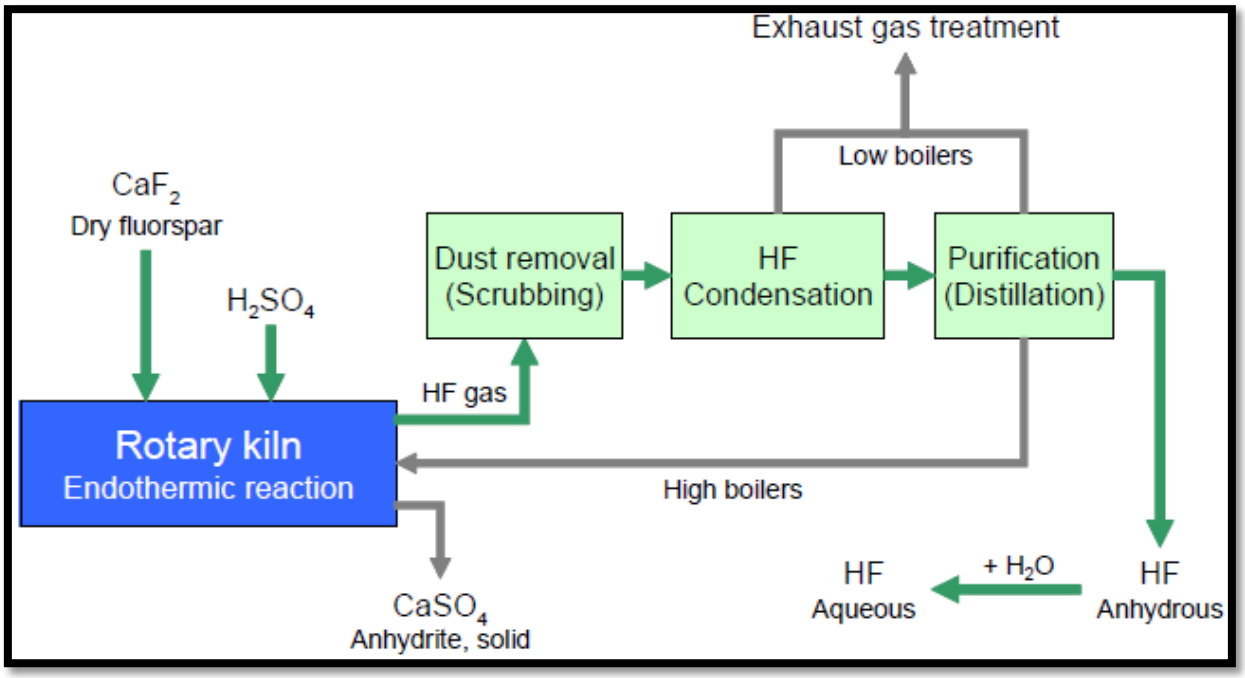


Figura 21. Esquema general de producción de HF. Arte modificado del (BREF, 2007a), con información de (CEFIC, 2000) y (EuroFluor, 2005)

La figura anterior, muestra un esquema muy general de la síntesis de este compuesto. Por lo general el proceso de producción de HF es continuo, usando hornos rotatorios (kilns) de calentamiento indirecto. El SO_3 se suministra a través del óleum mezclado con ácido sulfúrico fresco y agua. Los sólidos derivados de la operación de lavado de gases que contienen restos de ácido sulfúrico se recirculan (o reciclan) a la alimentación del kiln. La mezcla anterior, se denomina “ácido sulfúrico de alimentación” con una concentración de 90 a 95% de H_2SO_4. La energía de reacción se suministra calentando la coraza de acero del kiln hasta 450ºC (BREF, 2007a).

La operación de la planta se hace bajo succión de gases para minimizar la emisión de HF. Los reactores se sellan cuidadosamente para impedir la entrada de aire y disminuir el volumen de gases de desecho (CEFIC, 2000).

La superficie caliente del kiln necesaria para producir una tonelada de HF por día es aproximadamente de 5 a 10m^2 con el arreglo descrito. La fluoesparita seca no se mezcla fácilmente con el ácido sulfúrico debido a las impurezas de los químicos de flotación usados. Para lograr una mayor producción, existen varias alternativas que ahora son indispensables para poder bajar costos y ser competitivos. Las principales son:

1. Precalentar el H_2SO_4.

2. Uso de un reactor de apoyo precalentado (kneader) en el que se mezcle el mineral y el ácido sulfúrico alimentado, la carga mezclada y precalentada, se convierte en una pasta pegajosa extremadamente corrosiva y abrasiva, con cierto avance en la reacción se alimenta posteriormente al kiln. Esta configuración reduce el área del kiln en 30% típicamente aunque requiere del uso de materiales adecuados para disminuir lo más posible la corrosión.

3. La calcinación de la fluoesparita mediante el calentamiento directo con los gases calientes (con oxígeno) de 400 a 450ºC. el 95% de los compuestos orgánicos contenidos se transforman en CO_2 y H_2O, el restante 5% se convierten en productos de pirolisis. El mineral calcinado se mezcla mucho más fácilmente con el H_2SO_4, se reduce mucho la producción de SO_2 y azufre y la superficie de kiln necesaria es de 2.5 a 3m^2 por tonelada de HF producida por día.

Los gases de proceso pueden ser descargados por la entrada de la alimentación o por la descarga del HF anhidro producido. En el primer caso, la temperatura de estos gases es de 150ºC aproximadamente y 220ºC en el segundo caso, donde la temperatura del anhídrido está entre 200 y 220ºC. Además, de los gases de proceso, se puede recuperar energía para precalentar el aire utilizado y así mejorar la recuperación de energía. La siguiente figura resume las alternativas de configuración del proceso anteriormente descritos.

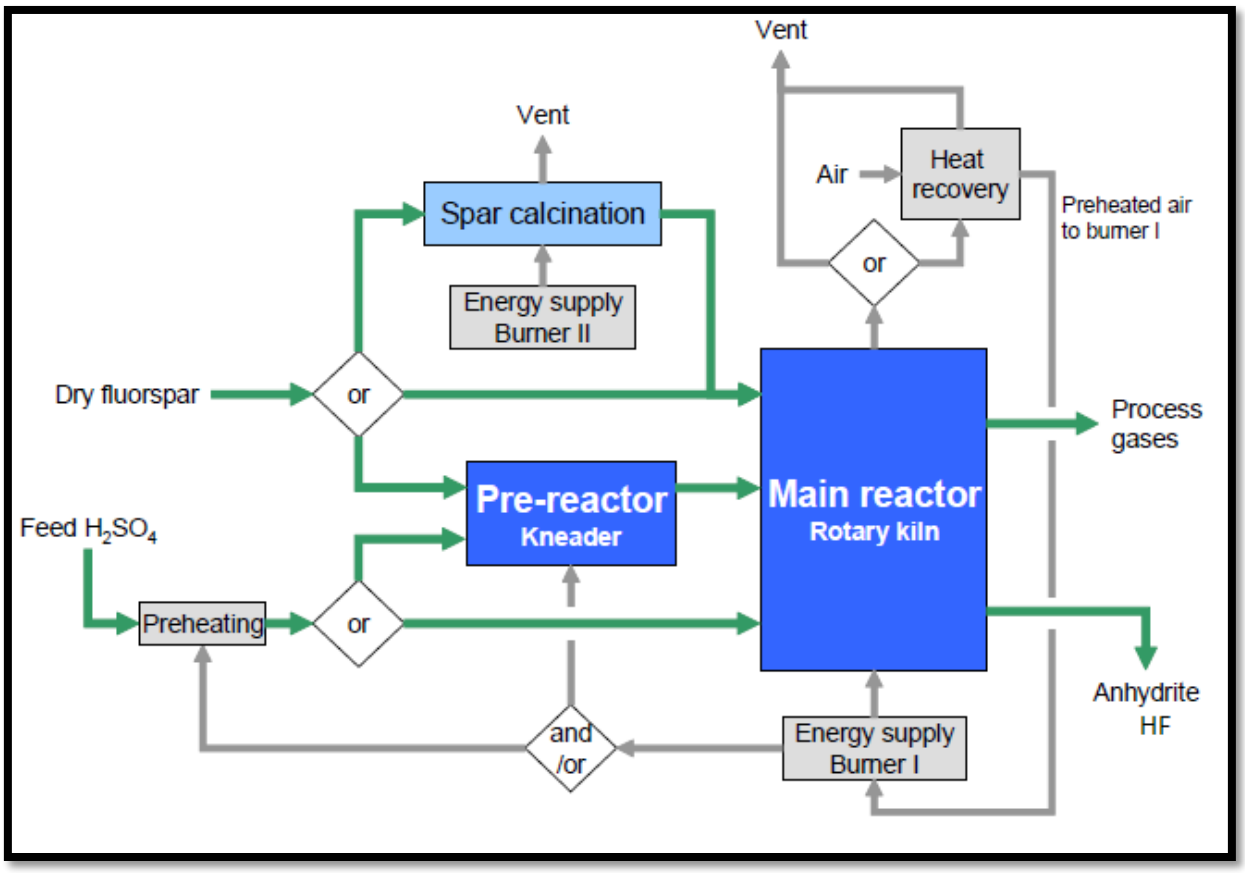


Figura 22. Alternativas de síntesis y producción de HF anhidro, que aumentan la capacidad de producción y la eficiencia energética del proceso. Arte modificado de (BREF, 2007a), con información de (CEFIC, 2000)

Tratamiento del gas de proceso

Los gases de proceso que dejan el reactor contienen, además de polvos y aire, H_2O, SO_2, CO_2, S, SiF_4 y otros, con cantidades que dependen de la calidad del mineral usado. Las principales funciones de esta parte de la planta son (BREF, 2007a):

1. Remover polvos de CaF_2 y $CaSO_4$,
2. Condensar el HF,
3. Remover impurezas de bajo y alto punto de ebullición del HF crudo.

Las alternativas disponibles actualmente para lograr los objetivos anteriores son los siguientes:

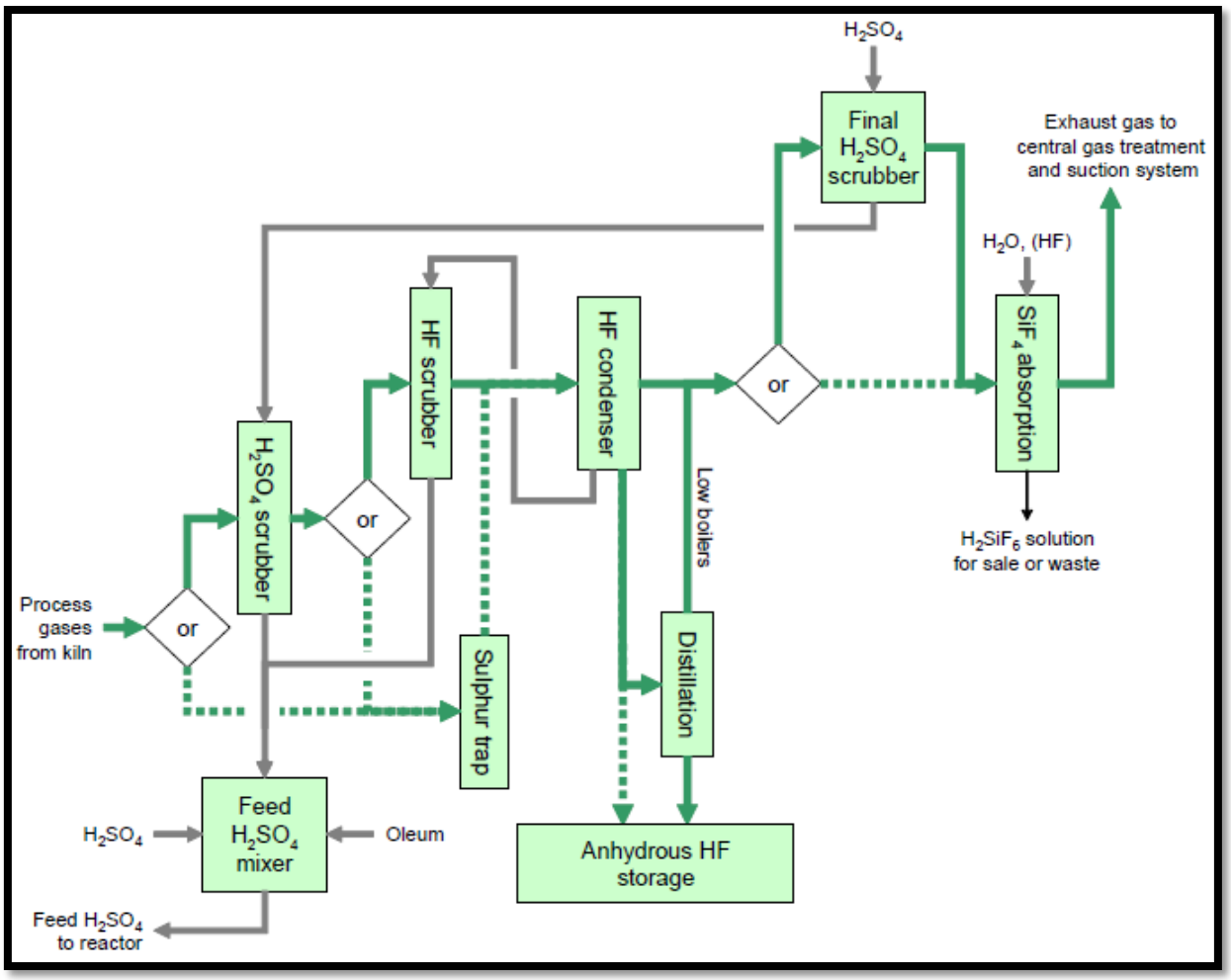


Figura 23. Alternativas para tratar los gases de proceso, modificado de (BREF, 2007a), con información de (CEFIC, 2000)

En muchas plantas actuales, los gases de proceso son lavados en una columna de pre purificación con H_2SO_4 concentrado para remover el polvo y agua y para luego enfriar los gases a menos de 100ºC. Después, el lavado y el enfriado son llevados a cabo con HF líquido para remover cualquier polvo remanente, H_2SO_4 y agua y para enfriar el gas a 20ºC. En el lavador de HF, el gas de azufre se insublima parcialmente. Alternativamente, es posible evitar el uso de ambos lavadores o solo el segundo y pasar los gases a través de una trampa de azufre enfriada. El lavador de HF y la trampa tienen que ser limpiados periódicamente para retirar el azufre. La frecuencia de limpieza depende de las materias primas usadas (BREF, 2007a).

Los gases de proceso, enfriados y limpios son llevados a una serie de condensadores, usando agua de enfriamiento o salmuera como medio. En ellos, la mayor parte de HF se condensa, parte del líquido se alimenta al lavador de HF y la otra parte se saca como producto y se puede enviar a almacenamiento o a una columna de destilación para eliminar las sustancias de bajo punto de ebullición como el SO_2 y el SiF_4 disueltos. Estas sustancias son separadas del HF para unirse a la corriente de gases residuales de los condensadores y llevados a un lavador de

H_2SO_4 final, donde se recupera casi todo el HF que puedan contener. La corriente de gases residuales saliente sigue hacia un absorbedor de SiF_4 donde se produce H_2SiF_6 en solución acuosa. En plantas sin lavador final de H_2SO_4, se obtiene una solución de mayor concentración de H_2SiF_6 en el absorbedor de SiF_4 (BREF, 2007a).

El H_2SO_4 frio del lavador final de H_2SO_4, que contiene HF disuelto, se envía al primer lavador de H_2SO_4 (columna de pre purificación) donde es calentado en contacto de los gases de proceso del kiln. El ácido del lavador es mezclado con en un equipo especial con H_2SO_4 fresco y óleum en proporciones adecuadas para alimentarse a la sección de síntesis de HF previamente explicada.

Dependiendo de la calidad del producto final, puede ser necesario hacer una segunda destilación del HF, ahora para eliminar los compuestos de alto punto de ebullición, principalmente H_2O y H_2SO_4. Puesto que todo el HF tiene que evaporarse, se requiere de un mayor consumo de energía, estimada en 350kg de vapor por tonelada de HF (0.6GJ/ton de HF). La correspondiente energía de refrigeración necesaria para condensar el HF también tiene que tomarse en cuenta. El HF líquido que sale de la cabeza del condensador es HF puro. Parte del HF es mezclado con agua para hacer ácido fluorhídrico en diferentes concentraciones que típicamente incluyen 85, 73, 60 y 40%. El mezclado es fuertemente exotérmico y requiere de sistemas de enfriamiento adecuados para evitar pérdidas de HF por evaporación. La producción de HF grado “electrónico” (para uso en esa industria) requiere de equipo y técnicas de análisis sofisticado para garantizar la pureza exigida por estos clientes.

Tratamiento de gases de cola

La cantidad de gases de cola que necesitan tratarse depende de la composición de las materias primas usadas. El tratamiento de absorción caustico o con agua de estos gases genera un afluente acuoso que contiene sulfatos y fluoruros con impurezas de sílice. Para reducir la generación de sulfatos y fluoruros, se puede utilizar precipitadores con compuestos de calcio y técnicas de separación sólido/líquido. Esto resulta en la generación de residuos sólidos compuestos de $CaSO_4$ y CaF_2. La absorción con agua del SiF_4 produce una solución acuosa de H_2SiF_6 que puede ser vendida como producto para la producción de fluoruros, silicofluoruros o CaF_2 y SiO_2.

$CaSO_4$ anhidro como coproducto

El proceso genera como subproducto $CaSO_4$ anhidro que puede ser, después de darle tratamiento (el proceso puede variar) ser vendido a cementeras u otras industrias que lo usen. Esto reduce la generación de desechos sólidos aunque el costo del tratamiento para adecuarlo a las necesidades del cliente puede variar y necesita ser estudiado.

Almacenamiento y manejo

El HF anhidro es un líquido que hierve a 19.5ºC. Por lo que se necesita mantener a baja temperatura (menos de 15ºC) para almacenarlo. Usualmente se usan tanques de acero al carbón. Una capa protectora muy delgada de FeF_2 se forma en el acero evitando la corrosión posterior. La velocidad del líquido en tuberías debe de ser de menos de 1m/s para impedir la erosión de la capa de FeF_2.

Consumos

En el siguiente recuadro se resumen los consumos de materias primas e insumos en esta industria.

Recuadro 24. Consumos de materiales e insumos para producir una tonelada de HF. Con información de (CEFIC, 2000)

Consumo de…		**Consumo por tonelada de HF producida**	**Notas**
Materias primas	Fluoroesparita (CaF2)	2100 a 2200	De CaF2
	H_2SO_4	2600 a 2700	De H2SO4 al 100%
Químicos auxiliares	NaOH		Para lavado alcalino
	$Ca(OH)_2$, CaO		Para neutralización
	Vapor	150 a 800kg	Para destilación, calentamiento del kiln
	Agua de proceso	0.5 a 25m^3	
	Agua de enfriamiento	30 a 100m^3	
	Energía eléctrica	150 a 300kWh	
	Refrigeración	2 a 3GJ	
	Combustible	4 a 10 GJ	

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE FLUORURO DE HIDRÓGENO

Además de los gases de combustión generados principalmente para calentar el kiln, mismos que dependen del combustible utilizado, en esta industria se emiten al aire, partículas y gases diversos.

Polvos de CaF_2

Se emiten de 0.05 a 0.1kg/ton de HF producido desde los secadores de fluoresparita y de operaciones neumáticas con ciclones y filtros como medio de control. El máximo valor medio detectado en estos casos es de 0.5kg/ton de HF producido según el tamaño de la operación y el número de silos de almacenamiento (Emisiones de 24 a 45mg/Nm^3) (CEFIC, 2000).

Se emiten de 0.01 a 0.05kg/ton de HF producido en plantas sin unidad de secado, con fluoresparita pre secada. El valor máximo es de 0.15kg/ton de HF que corresponden a una concentración de 10 a 20mg/Nm^3. Para el caso de tener unidad de calcinación, las emisiones aumentan 0.005kg/ton de HF además de generarse aproximadamente 0.1kg/ton de HF de compuestos de carbón (principalmente CO_2, además de una pequeña cantidad de otros compuestos orgánicos). Si se tienen

sistemas de filtrado de CaF_2 las emisiones se reducen a menos de 0.07kg/ton de HF producido (CEFIC, 2000).

Polvos de $CaSO_4$

Emisiones típicas de 0.05 a 0.1kg/ton de HF producido por procesos de neutralización del $CaSO_4$ y ciclones, filtros y/o lavadores húmedos. Tratamiento que no se evita si el $CaSO_4$ se desecha en vertedero. Algunas plantas con estas características llegan a emitir hasta 0.25kg/ton de HF producido (CEFIC, 2000) (USEPA, 1993l).

Polvos de CaO (o de $Ca(OH)_2$)

Se emiten menos de 0.001kg/ton de HF en plantas con equipo de filtrado, estos materiales se usan para reducir emisiones de HF generadas en el proceso (USEPA, 1993l) (CEFIC, 2000).

SiF_4 en gases de cola

Emisiones típicas de 0.2kg/ton de HF producido con sistema de lavado con sosa. Sin sistemas de control éstas llegan a 15kg/ton de HF (USEPA, 1993j).

SO_2 en gases de cola

Si existen sistemas de control, la emisión va de 0.001 a 0.3kg (hasta 0.5kg en pocos casos) por ton de HF producido, mientras que las emisiones sin control pueden llegar a ser 100 veces mayores (USEPA, 1993l) (CEFIC, 2000).

Fluoruros en gases de cola (como HF)

De 0.002 a 0.015kg por tonelada de HF producido (hasta 0.1kg en pocos casos según la USEPA) con sistemas de lavado alcalino. Sin sistemas de control la emisión puede llegar a los 12.5kg/ton de HF producido (BREF, 2007a) (USEPA, 1993l).

Óxidos de carbono en los gases de cola (CO_2)

Se produce, junto con agua (H_2O) en reacciones secundarias, estos gases por lo general salen en los gases de cola junto con el resto de los contaminantes, las concentraciones de CO_2 dependen de la presencia de compuestos de carbono en la alimentación (USEPA, 1993l).

Emisiones al agua

Las emisiones líquidas contienen sulfatos de 0.7 a 20kg/ton de HF, de 0.07 a 1kg/ton de HF y de 0.1 a 1kg/ton de HF de sólidos suspendidos. Con un consumo de agua variable entre 0.5 a 25m^3 por ton de HF (CEFIC, 2000).

Residuos sólidos

La generación de desechos sólidos incluyen cerca de 3700kg por tonelada de HF producida de $CaSO_4$ (solo en caso de que no se pueda vender), puede contener residuos de H_2SO_4. De 6 a 70kg/ton de HF de CaF_2 resultado de la precipitación de los sulfatos y fluoruros de los efluentes de los lavadores. Esta cantidad se puede sumar al $CaSO_4$ obtenido como coproducto y vender o reciclar al proceso productivo (CEFIC, 2000).

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ÁCIDO FOSFÓRICO

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un compuesto incoloro y cristalino, que fácilmente se disuelve en agua. La concentración comercial común es de 52 a 54% de P_2O_5. Después del ácido sulfúrico, el ácido fosfórico es el segundo más importante en términos de volumen y valor (BREF, 2007a).

El consumo mayor de ácido fosfórico es en la manufactura de sales de fosfato en vez del uso directo del ácido. Los mercados para este compuesto se diferencian según la pureza del ácido. La aplicación principal es para producir fertilizantes (80% aproximadamente) y para elaborar suplementos alimenticios para animales (8%). El grado más puro se usa para la producción industrial de fosfatos, especialmente los de sodio, potasio, calcio y amonio, y en el tratamiento de superficies metálicas. El grado para alimentos se usa para la acidificación de bebidas y sales de grado alimenticio (BREF, 2007a).

La capacidad de producción mundial de ácido fosfórico mundial en el 2004 fue de 41,600kton. En Europa Occidental, el consumo de fertilizantes declino fuertemente a finales de los años 1980 y 1990, lo que afectó a la industria del ácido fosfórico. Por razones económicas, las plantas de este insumo se construyen muy cerca de las fuentes de materias primas y en donde éstas son baratas. Las plantas de producción actualmente tienden a ser pocas y de gran capacidad por las mismas razones, en Europa el promedio de capacidad de producción se elevó de 80,000 a 180,000 toneladas de P_2O_5 por año en los últimos años al cerrar las plantas más pequeñas y abrir algunas de mayor capacidad (BREF, 2007a).

Para sintetizar el H_3PO_4 y manufacturar diferentes grados de este químico, existen varios procesos que se pueden agrupar en dos grupos, el húmedo (con varias variantes) y el térmico. Aproximadamente el 96% del ácido fosfórico producido proviene del proceso húmedo (de alguna variante), se utiliza principalmente para la industria alimentaria en la manufactura de sales de fosfato, principalmente como solvente de extracción, y de fertilizantes. Mientras que el proceso térmico se utiliza para obtener grados de mayor pureza requeridos en la síntesis de compuestos derivados de alta pureza. El proceso térmico requiere de un consumo energético mayor por lo que solo el alto valor agregado de sus productos y derivados justifica su existencia actualmente (USEPA, 1993m).

Proceso húmedo

Existen 3 subgrupos de procesos húmedos, según el tipo de ácido utilizado para la "digestión" de la roca de fosfatos, estos pueden ser el HNO_3, HCl y el H_2SO_4 (ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico respectivamente). En términos de volumen de producción el proceso que se prefiere es el que utiliza ácido sulfúrico. Dentro de los procesos que utilizan ácido sulfúrico existe otra subdivisión, según el esquema particular de proceso. Los principales subtipos son los siguientes:

1. Proceso con dihidrato,
2. Proceso con hemihidrato,
3. Proceso con re cristalización de hemi-dihidrato con etapa simple de filtración,
4. Proceso con re cristalización de hemi-dihidrato con etapa doble de filtración,
5. Proceso con re cristalización de Di-hemihidrato con etapa doble de filtración.

En la siguiente figura se muestra un esquema general de la producción de ácido fosfórico mediante el proceso húmedo:

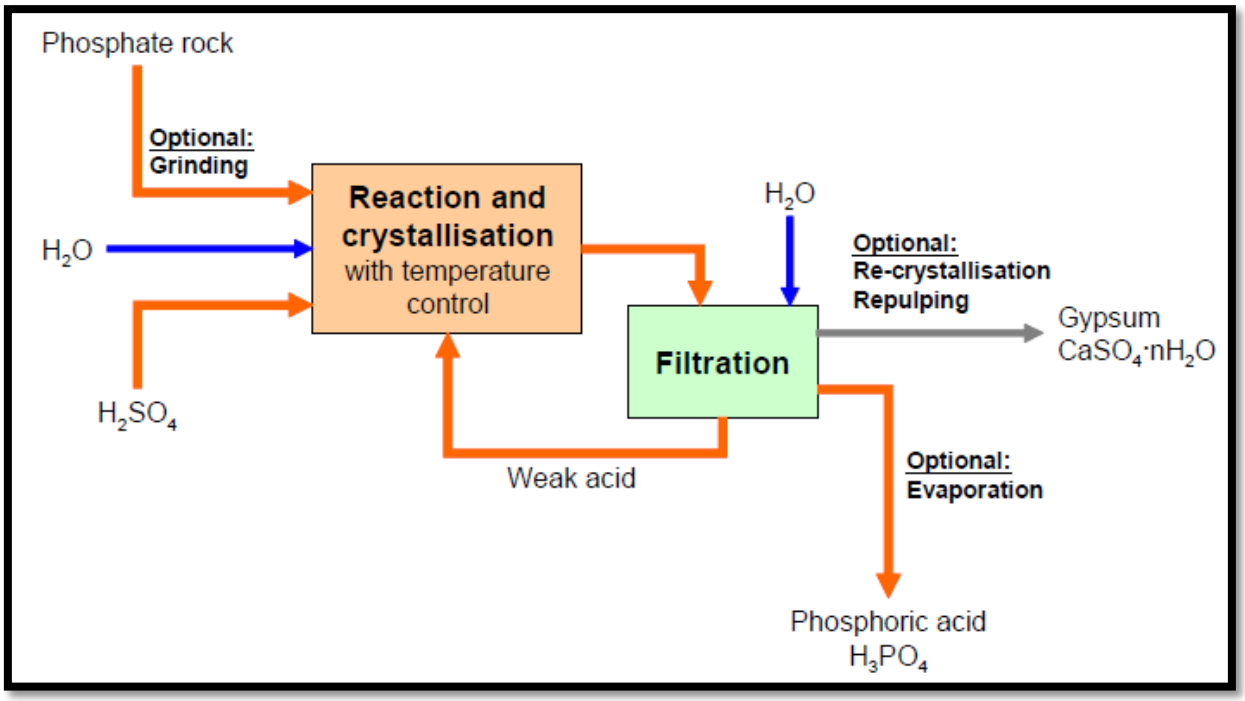


Figura 24. Vista general de la producción de H_3PO_4 mediante el proceso húmedo utilizando H_2SO_4, arte de (BREF, 2007a) con información de (RIZA, 2000)

Descripción general

El fosfato de calcio (o tri calcio fosfato) proveniente de la roca de fosfatos reacciona con el H_2SO_4 concentrado para producir H_3PO_4 y sulfato de calcio insoluble:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

El sulfato de calcio es filtrado. La reacción entre la roca de fosfato y el ácido sulfúrico es restringida por una capa insoluble de sulfato de calcio que se forma sobre la superficie de la roca. Esta barrera es minimizada al recircular H_3PO_4 hacia la roca para formar fosfato diácido de calcio (o mono calcio fosfato) que si es soluble para después precipitar el sulfato de calcio con H_2SO_4:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$$

$$3Ca(H_2PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CaSO_4 + 6H_3PO_4$$

El sulfato de calcio tiene varias formas cristalinas dependiendo de las condiciones, sobre todo de la temperatura, concentración de P_2O_5 y contenido de sulfato libre. Las condiciones de operación usadas buscan precipitar el sulfato de calcio en su forma di o hemihidratada, con un contenido de 26 a 32% de P_2O_5 entre 70 a 80ºC para la precipitación del dihidrato y de 40 a 52% de P_2O_5 y de 90 a 110ºC para la forma hemihidratada. La agitación y circulación dentro del reactor provee el mezclado necesario. El sistema de reacción consiste en una serie de reactores agitados separados. Algunos procesos reemplazan los múltiples reactores con uno simple. Algunos de éstos son diseñados con múltiples compartimentos que funcionan como reactores separados. La temperatura de la lechada se controla mediante un enfriador "flash" que también sirve para desgasar la lechada, haciendo el bombeo más fácil. La temperatura se controla también mediante un enfriador de aire.

En la filtración se separa el ácido fosfórico del sulfato de calcio formado (yeso). De 4 a 5 toneladas de yeso se forman por tonelada de ácido fosfórico formado (P_2O_5 equivalente). Los equipos de filtrado más comunes son los de cinturón, tabla rotatoria o de carcasa inclinada. El medio filtrante se mueve en secuencia a través de varias etapas de una operación continua. La separación inicial anteceda a por lo menos dos etapas de lavado, lo que asegura que todo el P_2O_5 se recupere. Para lograr la tasa de separación necesaria, se utiliza presión o vacío en el filtrado, siendo la última la preferida. La torta se descarga posteriormente y el medio de filtrado (banda, cinta etc.) se lava para evitar que se tape. El vacio se suspende durante la descarga de la torta y usualmente se sopla aire a través del medio filtrante en dirección inversa a la del filtrado para ayudar a separar sólidos atrapados.

El filtrado y las aguas de lavado se separan. Posteriormente tienen que ser tratados bajo condiciones de vacío para dearear el producto de tal forma que pueda ser transportado bajo condiciones atmosféricas como producto o para reciclarse al proceso. La diferencia de presión se mantiene columnas profundas en tanques barométricos situadas debajo de los separadores para mantener una cabeza hidrostática adecuada para mantener un vacio balanceado.

Materia prima. Roca de fosfato

La roca de fosfato se puede encontrar en rocas ígneas o sedimentarias. Los minerales presentes en los dos tipos de mena son del grupo de las apatitas, de las

cuales las más comunes son variedades de la fluorapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2$) y la francolita ($Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(F,OH)_{2+x}$). Fluorapatita predomina en las rocas de origen ígneo y la fancolita en las sedimentarias.

Los depósitos de fosfatos son más fácilmente obtenidos en basamentos sedimentarios que son generalmente asociados con materia derivada de la vida y por lo tanto, con contenido de orgánicos. Estos fosfatos están inter depositados con otros estratos de diversos materiales que para esta industria no son de valor (ganga), por lo que la mena de fosfatos sedimentarios puede tener composiciones diferentes, incluso dentro de la misma fuente.

La mayor parte de las menas de fosfatos requieren de ser concentrados antes de que puedan usarse o venderse para obtener ácido fosfórico. Existen diferentes técnicas utilizadas en plantas de beneficio para este fin para tratar un mismo tipo de mena y remover la ganga y las impurezas existentes. Esto hace que existan muchas alternativas para la minería y beneficio de estos materiales.

Materia prima. Ácido sulfúrico

Por lo regular se utiliza ácido sulfúrico obtenido de la quema de azufre elemental, de ácido gastado o de la producción de metales no ferrosos. Actualmente las impurezas introducidas al proceso de manufactura de H_3PO_4 son muy pocas e incluso insignificantes comparadas con las existentes en la roca de fosfato con excepción del mercurio y plomo, que puede ser un problema de no tratarse adecuadamente para el caso del uso de ácido sulfúrico proveniente del proceso de metales no ferrosos.

Triturado

Dependiendo de las características de la roca de fosfato y el proceso aplicado, se pueden tener diferentes necesidades de triturado. Usualmente se lleva a cabo en molinos de bolas o de rodillos. Ambos tipos de molinos pueden operar con base húmeda o seca. Algunos grados de roca no necesitan triturarse o molerse. El consumo de energía de esta etapa generalmente está entre 15 a 18kWh por tonelada de roca de fosfato (Austrian-UBA., 2002).

Re cristalización

Se aplica para mejorar la eficiencia o rendimiento de P_2O_5. Según el tipo de sal hidratada formada, se tienen diferentes opciones como:

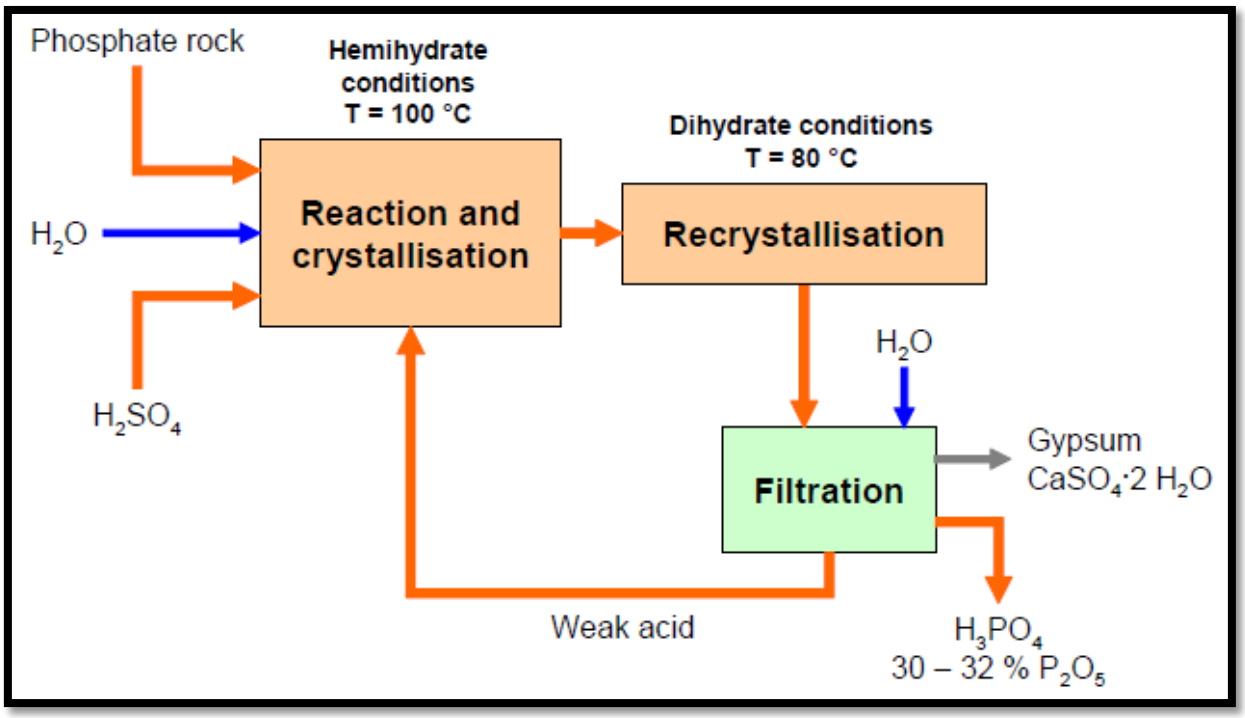


Figura 25. Esquema del proceso de re cristalización mediante la ruta del hemihidrato, con una etapa simple de filtración. Arte de (BREF, 2007a) con información de (RIZA, 2000)

La figura anterior presenta una vista general del proceso de re cristalización de hemihidrato (HRC o HDH-1). En éste el reactor opera bajo condiciones de formación del hemihidrato. Los reactores que siguen operan bajo condiciones que favorecen la rehidratación del hemihidrato a yeso ($CaSO_4.2H_2O$). Los cristales de semilla en la lechada reciclada del filtro alimentan e inician la rehidratación. El producto ácido es similar en concentración al del proceso di hidratado pero el yeso obtenido es mucho más puro (BREF, 2007a).

El proceso tiene una alta eficiencia de P_2O_5 (97%), consume una cantidad relativamente baja de ácido sulfúrico aunque requiere que la roca de fosfato esté finamente molida, dilución de H_2SO_4, evaporación del ácido (concentración) y se pueden disolver impurezas en el proceso. Los costos de este proceso pueden ser un incentivo para su implementación (BREF, 2007a).

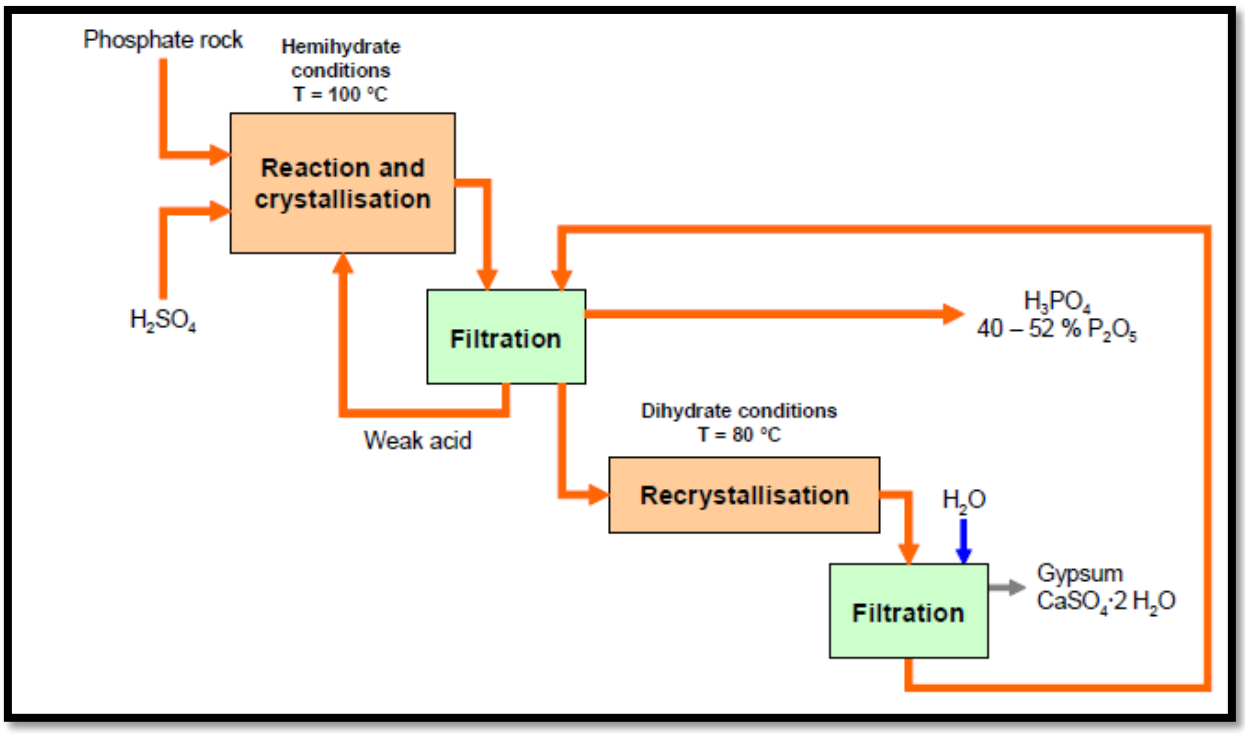


Figura 26. Esquema del proceso de re cristalización mediante la ruta del hemi-dihidrato, con una etapa doble de filtración. Arte de (BREF, 2007a) con información de (RIZA, 2000)

La figura anterior da una vista general del proceso de re cristalización del hemi dihidrato con una etapa doble de filtración (HDH-2). En este proceso se puede obtener de 40 a 52% P_2O_5 directamente, mediante la acidificación bajo condiciones de formación del hemihidrato y la separación de éste antes de recristalizar. El filtro adicional y el resto del equipo necesario permite ahorros al reducir la evaporación pero a un costo mayor de capital fijo (BREF, 2007a).

Además del ahorro de energía al eliminar la necesidad de evaporación y de triturado (puede usar roca en terrones), este proceso permite obtener ácido fosfórico más puro (menos contenido de SO_4, Al, F), consume poco H_2SO_4, una mayor eficiencia de P_2O_5 (98.5%) y produce un dihidrato relativamente puro (0.19% de P_2O_5) (BREF, 2007a).

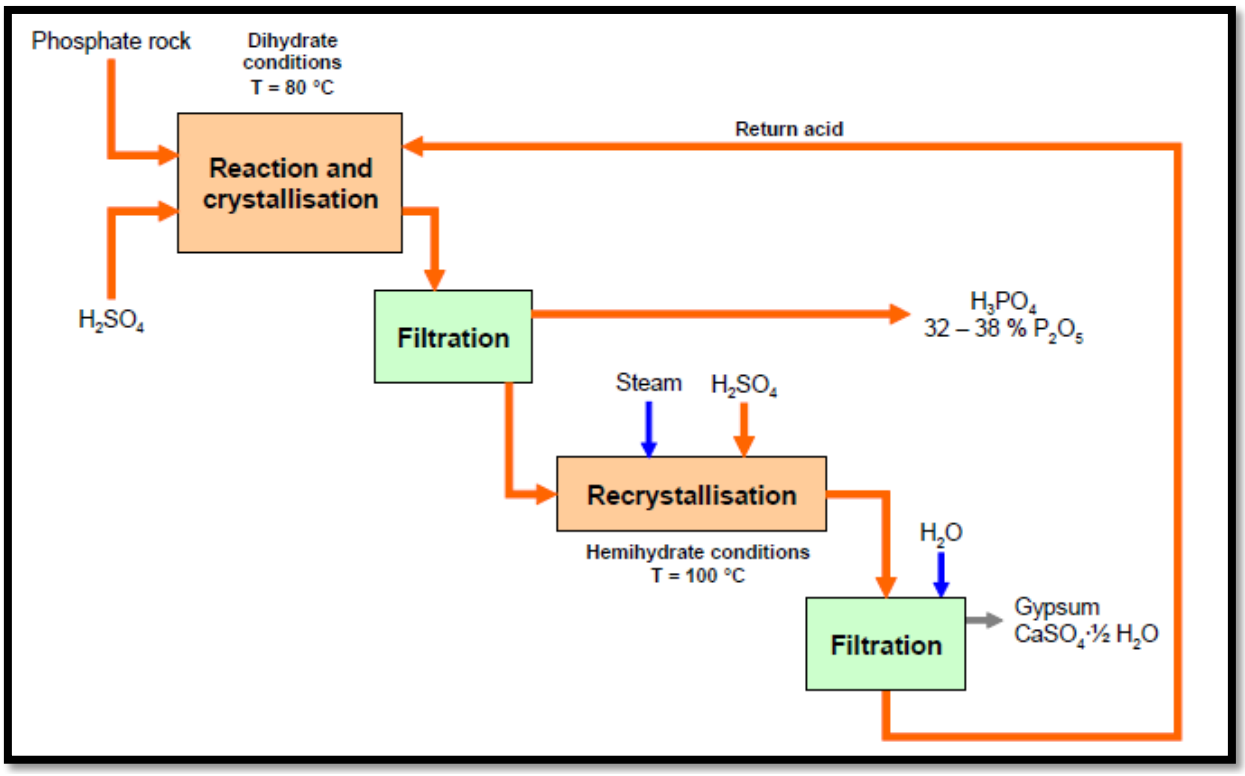


Figura 27. Esquema del proceso de re cristalización mediante la ruta del di-hemi-hidrato, con una etapa doble de filtración. Arte de (BREF, 2007a) con información de (RIZA, 2000)

La figura anterior da una vista general del proceso de re cristalización del di-hemihidrato con doble etapa de filtrado (DH/HH o DHH). En este proceso, aunque la reacción ocurre bajo las condiciones de formación del dihidrato, no es necesario obtener un alto grado de recuperación de P2O5 durante la separación del ácido del dihidrato. La producción de la etapa de dehidratación es de 20 a 30% de P_2O_5 y de 10 a 20% de ácido sulfúrico. El producto ácido contiene de 32 a 38% de P_2O_5 (BREF, 2007a).

Este proceso puede producir un hemihidrato ($CaSO_4.0.5H_2O$) relativamente puro, que se puede utilizar directamente en la elaboración de cartón o panel de yeso y tiene una eficiencia de P_2O_5 del 98% aunque necesita de una etapa de evaporación, vapor para la conversión del dihidrato a hemihidrato y frecuentemente necesita de molienda o triturado de la roca de fosfato (BREF, 2007a).

Otra alternativa es el proceso de repulpeo, que es una optimización del proceso de recristalización del hemihidrato que consiste en volver a hacer la lechada con el yeso obtenido y lavándolo de nuevo, seguido de una segunda etapa de filtrado (BREF, 2007a).

Evaporación

Actualmente los diseños de los evaporadores son de circulación forzada. Éstos consisten en un intercambiador de calor, una cámara de vapor o de separación, un condensador, una bomba de vacío y una bomba de circulación de ácido y la tubería asociada. Normalmente se incluye un lavador de ácido fluoro silícico (H_2SiF_6). La figura siguiente muestra lo antes descrito.

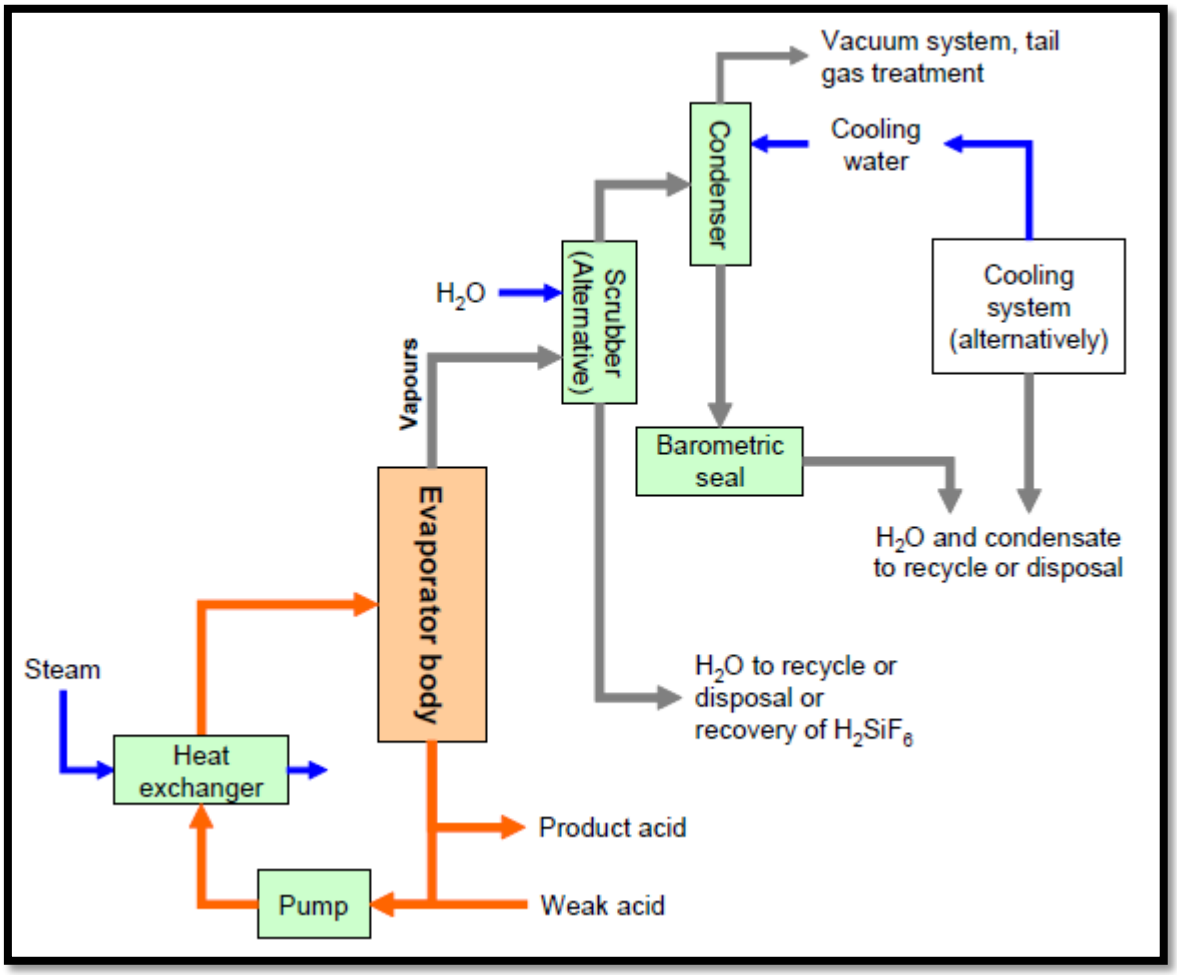


Figura 28. Esquema del proceso de evaporación con circulación forzada para la concentración del ácido fosfórico. Arte de (BREF, 2007a) con información de (RIZA, 2000)

Obtención del yeso como coproducto

La generación de yeso (sulfato de calcio) es un coproducto inevitable en el proceso húmedo de producción de ácido fosfórico, por cada tonelada de ácido producido, (P_2O_5) se generan de 4 a 5 toneladas de yeso. Ya que las impurezas presentes en la materia prima (principalmente en la roca) se distribuyen entre el producto y el coproducto, éste puede ser un problema ambiental (BREF, 2007a).

Obtención del ácido fluo silícico como coproducto

La roca de fosfato comúnmente tiene de un 2 a un 4% en peso de flúor. Éste es liberado durante la acidificación como HF que reacciona fácilmente con el exceso de sílice formando el H_2SiF_6. Los compuestos de aluminio y magnesio también reaccionan con el HF formando MgSiF6 y H_3AlF_6. Una porción de fluoruros se liberan en el vapor, cuya cantidad dependen de las condiciones de reacción, el resto se queda en la solución ácida. Parte de esta cantidad residual se puede combinar con otras impurezas a una tasa suficiente como para ser removidas por filtración. El resto se quedará como lodo en el producto ácido. Los compuestos volátiles de flúor pueden también liberarse durante la evaporación (BREF, 2007a).

Consumos

Los consumos siguientes son todos por tonelada de P_2O_5 obtenida y se obtuvieron de plantas de proceso húmedo, presentes en la Unión Europea aunque con diversas variantes de éste.

El consumo de roca de fosfato va de 2.6 a 3.5 toneladas según la composición de ésta. El ácido sulfúrico se consume de 2.4 a 2.9 toneladas según la composición de la roca de fosfatos. El agua de proceso utilizada va de 4 a 52m^3, dependiendo del tipo de proceso utilizado, los sistemas de lavado incluidos (o no) y de la concentración del ácido obtenido. El agua de enfriamiento va de 40 a 150m^3. El consumo de energía eléctrica va de 120 a 180kWh. El consumo de vapor va de 0.5 a 2.4 toneladas dependiendo del proceso utilizado y la fracción de producto a concentrar (BREF, 2007a) (RIZA, 2000).

Nota sobre el manejo de cantidades

En la industria de este ácido inorgánico, se maneja la equivalencia de P_2O_5 a H_3PO_4 ya que el pentóxido de fosforo guarda relación directa con los minerales trabajados. La relación entre ambos compuestos es de la siguiente forma:

$$\underset{54}{3H_2O} + \underset{142}{P_2O_5} \longrightarrow \underset{196}{2H_3PO_4}$$

El peso molecular (PM) del pentóxido de fósforo es de 142 (31*2+16*5), el del agua es 18 (2*1+16) y el del ácido fosfórico es 98 (3*1+31+16*4). Por lo que un mol de P_2O_5 al ser “hidratada” se convierte en dos moles de H_3PO_4. Lo que equivale a convertir 142g de P_2O_5 en 196g de H_3PO_4 y viceversa. Esta relación también se puede expresarse de forma simple diciendo que para convertir una cantidad de P_2O_5 (en unidades de masa como g, kg, ton, lb etc.) al equivalente en H_3PO_4 se multiplica la primera por **1.3802816**, por ejemplo. Si se tienen 100 toneladas de P_2O_5 y éstas equivalen a H_3PO_4 al 100%, quiere decir que habrá 138.02816 toneladas de H_3PO_4. La operación contraria, es decir, pasar de una masa (en g, kg, lb etc.) de H_3PO_4 a la equivalente de P_2O_5 el factor de conversión es el inverso, **0.7244897**.

Otra forma de verlo, para ayudar a que sea claro el concepto es que una solución al 100% de H_3PO_4 contiene 72.44897% de P_2O_5. Si un producto tiene 38% en

concentración de P_2O_5 eso quiere decir que tiene una concentración en peso de 52.45% de H_3PO_4. (38X1.3802816), el resto de la solución es agua (y estrictamente una pequeña cantidad de impurezas).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PROCESO HÚMEDO)

Las emisiones a la atmósfera derivadas de la producción de ácido fosfórico (proceso húmedo) son principalmente tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y fluoruro de hidrógeno (HF) ambas medidas como fluoruro. Estos contaminantes pueden liberarse en el reactor, la etapa de evaporación, durante el filtrado y en el enfriamiento y sedimentación del yeso producido (USEPA, 1993m) (BREF, 2007a).

Recuadro 25. Emisiones al aire de fluoruros del proceso húmedo de producción de H_3PO_4 (USEPA, 1993m)

Fuente	Sin control (kg/Mg de P_2O_5 producido)	Con control (kg/Mg de P_2O_5 producido)
Reactor	$1.9X10^{-3}$	0.19
Evaporador	$0.022X10^{-3}$	0.00217
Filtro de banda	$0.32X10^{-3}$	0.032
Filtro de banda con bomba de vacío	$0.073X10^{-3}$	0.0073
Sedimentación y enfriamiento de yeso	Muy particular para cada sitio	Muy particular para cada sitio

Nota: La USEPA califica la información de emisión con control en el reactor como “A” y sin control en el reactor como “B”, el resto de la información de emisión sin control como “C” y el resto de la información de emisión con control como “B”.

Las nieblas ácidas en este proceso son de menor dificultad de tratamiento respecto a las de otros ácidos, por lo general son controladas mediante separadores de niebla que las eliminan antes de que la corriente de gases entre a los lavadores posteriores, evitando así la contaminación al medio ambiente y a las soluciones de lavado (esto es importante si se quiere recuperar fluoruros como es el caso de la formación de soluciones de H_2SiF_6 que se venden como subproducto) (BREF, 2007a).

Para la Unión Europea se tienen emisiones totales de fluoruros desde 2.8g/ton de P_2O_5 hasta un intervalo de 90 a 135g/ton de P_2O_5 en diferentes plantas, siendo 40g/ton de P_2O_5 para plantas nuevas. Para polvos se tienen emisiones totales de 10 a 19g/ton de P_2O_5 (BREF, 2007a), (RIZA, 2000).

Las emisiones de contaminantes disueltos en el agua de desecho incluyen de 700 a 1300g de fosfatos, fluoruros de 2000 a 31,000g, Cd desde 0 a 0.03g, Hg de 0 a 0.01g, As de 0.02 a 0.3g y metales otros pesados de 1.9 a 3g. Todo por tonelada de P_2O_5 producido (BREF, 2007a), (RIZA, 2000).

Los desechos sólidos incluyen, por tonelada de P_2O_5 producido, 4 a 5 toneladas de $CaSO_4$ (con diferentes grados de hidratación, el dihidratado es el yeso común) que puede contener contaminantes como 5.8 a 8.1kg de fosfatos, de 33 a 45kg de

fluoruros, de 0.5 a 1.4g de Cd, de 0.2 a 0.5g de Hg, de 0 a 0.7g de As, de 27 a 53g de metales pesados (Suma de Zn, Cu, Pb, Ni y Cr), de 360 a 2200g de metales de tierras raras (principalmente lantano, cerio, neodimio, praseodimio), radio 226 de 1.4 a 2.3mBq, Polonio 210 de 1.4 a 2.3mBq y plomo 210 de 1.4 a 2.1mBq (BREF, 2007a), (RIZA, 2000).

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE CIANURO DE HIDRÓGENO

El cianuro de hidrógeno es un líquido muy volátil que produce vapores venenosos a temperatura ambiente, su fórmula es “HCN” y un peso molecular de 27.03g/gmol (o lb/lbmol etc.), se funde a -13.2ºC y embulle a 25ºC (USEPA, 2000e).

También se le conoce como ácido hidro ciánico, ácido prúsico y formonitrilo. Es un líquido incoloro, de baja viscosidad con un olor característico de almendra amarga. Los usos de este compuesto actualmente son para la producción de tintes, explosivos, plásticos y otros materiales (USEPA, 2000e).

Algunas de las sustancias sintetizadas a partir de él son: el adiponitrilo, precursor del nylon 6/6, acetona cianohidrina (para hacer metil metacrilato), cianuro de sodio, metionina, agentes quelantes, cloruro de cianuro y ácido nitrilotriacético y sus sales entre otros (USEPA, 2000e).

La capacidad de producción de este compuesto en los Estados Unidos de América para el año 1998 fue de $1.42X10^3$ millones de toneladas por año, distribuidas entre 10 sitios de producción, propiedad de diversas compañías químicas como DuPont, Novartis, Dow y Cyanco entre otros (USEPA, 2000e).

La expansión de la industria del metil metracrilato basado en la ruta de la acetona cianohidrina, la cual usa HCN. El crecimiento de la demanda de NaCN (cianuro de sodio) de la industria minera para extraer oro de menas de bajo grado. El crecimiento de la demanda de metionina y la adiponitrilo (para la producción de fibras) constituyen los impulsores del crecimiento de esta industria en los años siguientes (USEPA, 2000e).

Principales procesos de síntesis de HCN

Actualmente existen varios procesos industriales para elaborar HCN en grandes cantidades, he aquí los más importantes.

1.- Proceso Andrussov, desarrollado por Leonid Andrussow, este consiste en la oxidación de metano y amoniaco con oxígeno a 1200ºC aproximadamente sobre un catalizador de platino. La siguiente ecuación describe básicamente lo ocurrido (USEPA, 2000e):

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2HCN + 6H_2O$$

La energía necesaria para la proporciona la misma oxidación parcial del metano y amoniaco.

2.- Proceso Degussa (o BMA) que no utiliza oxígeno, por lo que se necesita calentar la mezcla quemando algún combustible o con energía eléctrica (mucho menos común). La reacción también produce hidrógeno, lo que puede suponer una ventaja en ciertas configuraciones de plantas con procesos integrados. La reacción es la siguiente (USEPA, 2000e):

$$CH_4 + NH_3 \longrightarrow HCN + 3H_2$$

Esta reacción es muy similar a la de reformado con vapor, que genera CO y H_2, utilizada en la industria petroquímica para generar gas de síntesis o “singas”.

3.- El proceso Shawinigan (de BASF), en donde se parte de la formamida para producir HCN y agua. La reacción es la siguiente:

$$CHONH_2 \longrightarrow HCN + H_2O$$

También se puede obtener HCN haciendo reaccionar cianuros alcalinos, principalmente de sodio y potasio con ácidos o como subproducto de la producción de acrilonitrilo mediante la oxidación de una mezcla de propano y propileno en presencia de amoniaco (el 25% del HCN producido en los Estados Unidos de América y el 20% en Europa viene de esta vía) (BREF, 2007c).

El proceso Andrussov es el responsable de la mayor parte de la producción de HCN, por lo tanto, será este el que sea explicado con mayor detalle. El proceso Degussa es similar pero con la diferencia de que este último no utiliza aire. Estos dos procesos son los responsables del 100% de la producción, al menos en los Estados Unidos (USEPA, 2000e).

Manufactura de HCN por el proceso Andrussov

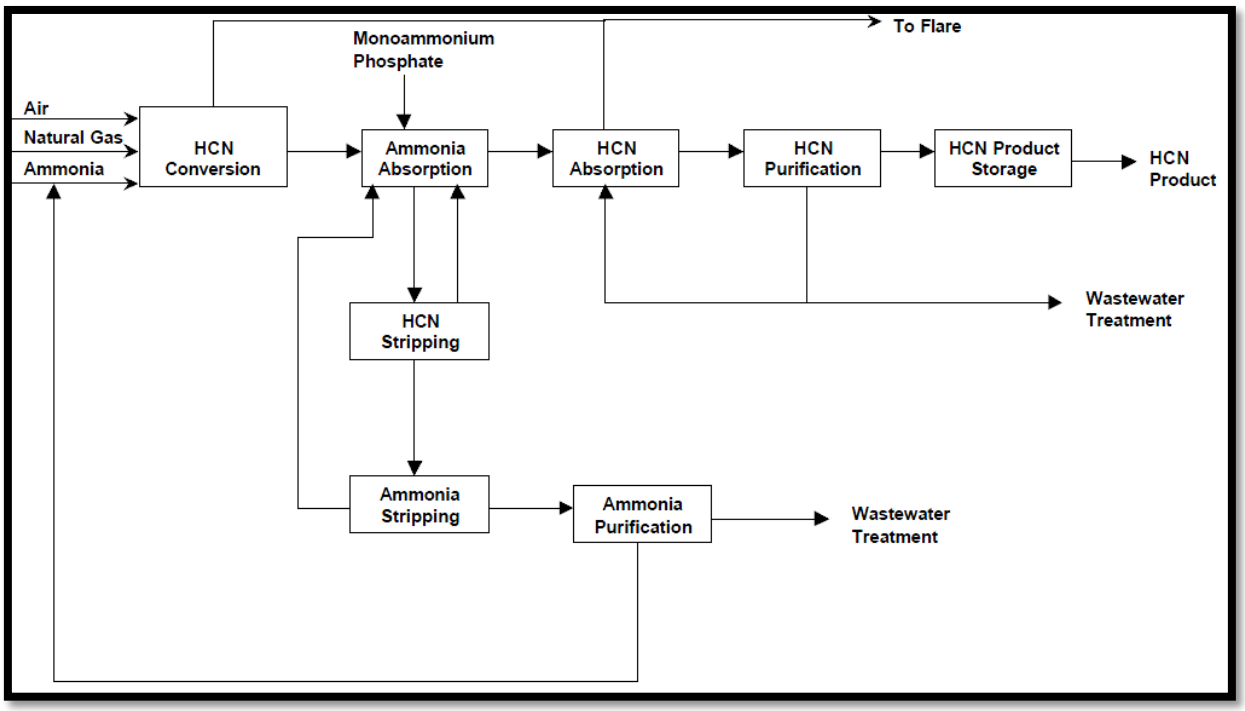


Figura 29. Esquema de manufactura de HCN seguido por el proceso Andrussov y Degussa. La diferencia básica del segundo respecto al primero es que éste no consume aire y genera hidrógeno útil. Arte tomado de (USEPA, 2000e)

Conversión de HCN

El primer paso en este proceso es la conversión de los reactivos (amoniaco, agua y metano) a 1200ºC mediante la reacción:

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2HCN + 6H_2O$$

Los gases de salida del reactor, conteniendo HCN y amoniaco sin reaccionar son enfriados en una caldera de recuperación de calor hasta dejarlos a 350ºC. El proceso de conversión genera también una cierta cantidad de filtros usados y el catalizador se reemplaza cada 18 a 24 meses.

Absorción de amoniaco

El gas de salida del reactor, previamente enfriado, se envía a un proceso de absorción de amoniaco para retirarlo de la corriente. Esto se logra mediante la adición de una solución de fosfato de amonio, o de ácido fosfórico o de sulfúrico la cual se envía a la sección de recuperación. Por lo general no se generan contaminantes en esta etapa.

Absorción de HCN

El gas de salida, ya sin amoniaco, se envía a un absorbedor de HCN para remover este compuesto de la corriente mediante un flujo de agua a contracorriente para generar ácido cianhídrico. La corriente de gases restante es enviada a una antorcha o quemador elevado para destruir cualquier residuo de metano, amoniaco y HCN presente. Esta etapa no genera contaminantes.

Purificación de HCN

La mezcla de HCN y agua se envía a un separador para eliminar impurezas del líquido. Además, la solución de HCN se envía a una columna fraccionadora para obtener un producto concentrado y una corriente de agua de desecho con restos de HCN que se envía a tratamiento para reciclarse a la etapa de absorción de HCN. El producto se guarda en tanques, en los que se pueden generar lodos o sedimentos que hay que purgar.

Recuperación de amoniaco y purificación

Los sistemas de recuperación de amoniaco reciben el agua de desecho del absorbedor de amoniaco, la cual es enviada a un separador para retirar el amoniaco. El sistema consiste en un separador de vapor y una columna fraccionadora. Desde el separador, la corriente de cabeza (amoniaco) se condensa y alimenta al fraccionador donde se remueve lo que queda de agua. El agua (de fondos de la torre) de desecho se envía a tratamiento y el amoniaco se recicla al reactor. Los fondos del separador se reciclan al absorbedor de amoniaco.

Algunas plantas producen un subproducto en vez de recuperar el amoniaco, los subproductos más comunes son el sulfato de amonio y el fosfato de amonio, ambos de gran valor como fertilizantes.

Tratamiento de aguas de desecho

Las aguas de desecho incluyen una etapa de neutralización, tratamiento biológico, cloración alcalina y ozonización. El tratamiento biológico genera residuos sólidos que necesitan disponerse adecuadamente.

Producción de NaCN

El proceso de producción de esta sal se acopla en algunas plantas al de producción de HCN, la solución de HCN (ácido cianhídrico) producida se hace reaccionar inmediatamente con NaOH.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE CIANURO DE HIDRÓGENO

El principal impacto ambiental de este proceso es el caudal de aguas de desecho, el cual tiene, además de cianuros (CN^-) libres y totales, puede contener NH_3, As, Ba, Cd, Cr, Cr^{+6}, Pb, Ag, Hg. Algunas plantas reportan también acetonitrilo y acrilonitrilo

de aguas provenientes de los fondos del separador de HCN, de los fondos del fraccionador de amoniaco (USEPA, 2000e).

Los residuos sólidos incluyen lodos de tratamiento de aguas, de la purga de tanques de almacenamiento y de los filtros, estos lodos generalmente contienen cianuros entre otros contaminantes (USEPA, 2000e).

Los gases de salida del quemador elevado contienen gases de combustión según el combustible utilizado mas restos la combustión de metano (CO_2, H_2O) amoniaco (NOx y H_2O) y cianuros (CO_2, NOx, H_2O), las cantidades varían según la llegada de gases a eliminar y puede haber trazas de los componentes originales, según el quemador usado (USEPA, 2000e).

Actualmente la USEPA no ha publicado el AP42 sección 8.14 para factores de emisión de esta industria, el cual se elabora a partir de documentos de recopilación de información como el consultado (USEPA, 2000e) para respaldar esta parte del presente documento.

FOSFATOS INORGÁNICOS

Las principales aplicaciones de los fosfatos inorgánicos por volumen son las siguientes (BREF, 2007b):

1. Fertilizantes,
2. Alimento para animales (fosfatos de calcio, particularmente el dicalcio fosfato),
3. Detergentes, particularmente el tripolifosfato de sodio (STPP por sus siglas en inglés),
4. Ingredientes para consumo humano, ya sea en alimentos o en fármacos: particularmente el STPP y otros.

Los superfosfatos y el fosfato ácido de amonio son usados principalmente como fertilizantes. Los fertilizantes compuestos incluyen a otros productos previamente sintetizados pudiendo incluir la digestión de la roca de fosfato en medio ácido, (parecido a la elaboración de ácido fosfórico). El STPP no solo es el fosfato principal para detergentes, sino el de mayor producción y uso para grado alimenticio en Europa. El proceso de producción del STPP de grado alimenticio es muy similar al de grado detergente mediante la vía de ácido purificado, por lo que la explicación de la producción del STPP grado detergente sirve a este nivel para el grado alimenticio.

En general, los fosfatos inorgánicos se derivan principalmente de la roca de fosfatos que contiene $Ca_5(PO_4)_3F$, el proceso desde la roca de fosfato hasta los fosfatos inorgánicos de interés se puede describir esquemáticamente en cuatro etapas principales (BREF, 2007b).

1. Disolución de la roca de fosfato, produciendo una lechada con fosfatos disueltos en ácido fosfórico,
2. Purificación del ácido fosfórico en diferentes grados de pureza,
3. Neutralización del ácido fosfórico por la reacción con iones de Na, Ca, NH_4^+ y/u otros cationes, según el producto a obtener,
4. Deshidratación, secado o calcinación más un proceso de terminado que le da al producto la forma deseada (por ejemplo, granulado, polvo seco, etc.).

En muchos centros de producción de fosfatos, se elaboran varios productos (fosfatos de sodio, calcio, amonio incluyendo el STPP y otros) para una aplicación (uso industrial, detergentes, alimento para animales, alimento para seres humanos etc.) y en algunos casos para varias de ellas de fosfatos inorgánicos que son químicamente similares. La interrelación entre los diferentes subsectores de la industria de fosfatos se muestra en la siguiente figura:

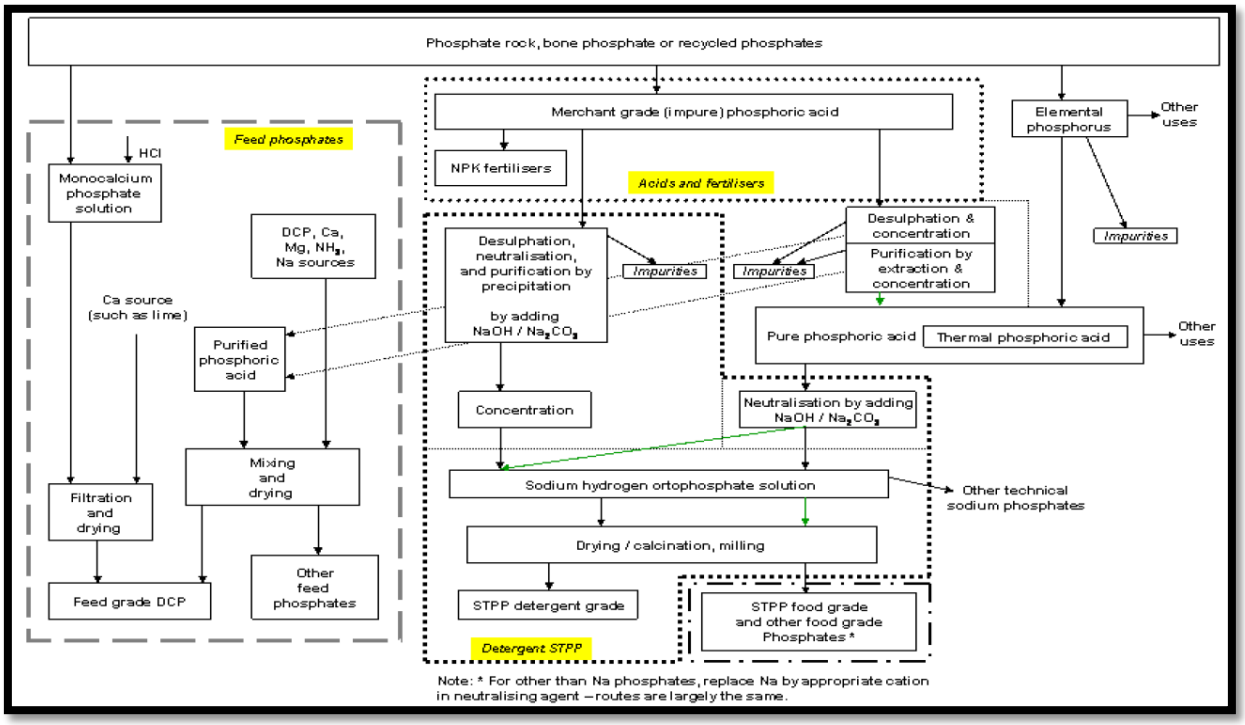


Figura 30. Interrelación de los diferentes subsectores de la industria de los fosfatos inorgánicos, tomado del (BREF, 2007b).

A pesar de que se pueden usar diversos ácidos inorgánicos para la digestión de la roca de fosfato, el más usado es el sulfúrico. El ácido fosfórico, grado comercial o "verde" se utiliza también por muchos productores como el punto de inicio del proceso.

Algunos fosfatos tienen una variedad de aplicaciones que requieren diferentes grados de pureza, por ejemplo, el STPP para detergentes y productos de limpieza requieren de un grado relativamente alto de pureza, mientras que el STPP para

alimentación humana requiere de uno mayor, constituyéndose dos productos diferentes en el mercado.

Los fosfatos inorgánicos tienen una gran cantidad de aplicaciones, además de usarse como fertilizantes, en diferentes sectores industriales como en la elaboración de productos de limpieza (detergentes y otros productos), productos de tocador (dentífricos, otros limpiadores), medicamentos y fármacos, tratamiento de aguas de desecho, industria de metales (limpieza de superficie, tratamientos superficiales, agentes anticorrosión, extracción y refinado), manufactura de pinturas, producción y lavado de textiles, retardantes de flama, en la industria petrolera (aditivos de lubricantes), cerámica y del papel, entre otros (BREF, 2007b).

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE SUPERFOSFATOS

Los denominados superfosfatos como el superfosfato simple (SSP) y el triple superfosfato (TSP) constituyen aproximadamente un cuarto de la producción mundial de fertilizantes de fósforo en el mundo. Estos compuestos se definen por el porcentaje de fosforo como P_2O_5 y son usados directamente como fertilizantes aunque también son componentes para fertilizantes multi nutrientes. En el recuadro siguiente se da una relación de estos productos, su composición, materias primas de donde provienen y consumo mundial.

Recuadro 26. Características y usos de los superfosfatos

Producto	**% de P_2O_5**	**%$CaSO_4$**	**Consumo Mton de P_2O_5**	**Materia prima Roca de fosfato y**
SSP normal	16 a 24%	50 a 38%	6.1	H_2SO_4
SSP concentrado	25 a 37%	37 a 15%		H_2SO_4 y H_3PO_4
TSP	38 a 48%	15 a 5%	2.2	H_3PO_4

Nota 1: Para la Unión Europea el SSP debe de contener al menos 16% de P_2O_5 en citrato de amonio neutral, el cual al menos el 93% debe de ser soluble en agua. El TSP debe de contener 38% de P_2O_5 soluble en citrato de amonio neutro, el cual al menos 85% debe de ser soluble en agua.

Manufactura de los superfosfatos

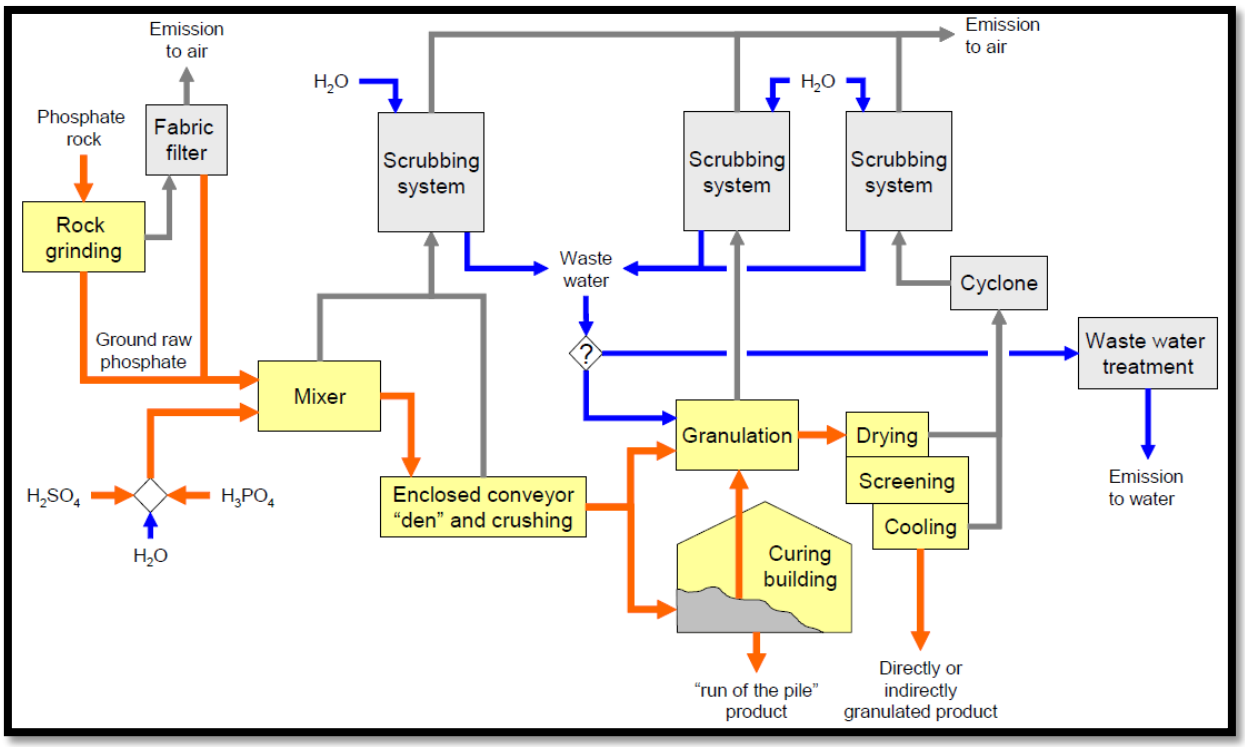


Figura 31. Producción de superfosfatos con sistema de control de emisiones, arte de (BREF, 2007a) con información de (German-UBA, 2002) y principalmente (Austrian-UBA., 2002).

El superfosfato simple y triple son hechos a partir de la roca de fosfato, la cual es molida muy finamente y mezclada con ácidos (SSP: 65 a 75% H_2SO_4, TSP H_3PO_4 con un contenido de P_2O_5 de 50 a 55%) con base en las siguientes reacciones (BREF, 2007a):

Para SSP: $Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 7H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 7CaSO_4 + 2HF$
Para TSP: $Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 14H_2SO_4 + 10H_2O \longrightarrow 10Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 2HF$

Para el caso del proceso del SSP, el H_3PO_4 formado es solo un intermediario. Las reacciones son rápidas y cuantitativas (más del 96% de avance en poco tiempo) aunque pueden continuar por días ya que los ácidos continúan reaccionando con la roca de fosfatos. El proceso de SSP retiene el sulfato de calcio en el producto en vez del caso de la producción de ácido fosfórico antes visto (BREF, 2007a):

La roca de fosfato y el ácido son mezclados en un recipiente. La reacción empieza en el reactor, es exotérmica y alcanza temperaturas de 90 a 100ºC. La lechada formada se alimenta lentamente a una banda transportadora (llamada "den") o a un recipiente de retención y mantenida ahí de 10 a 40 minutos. El superfosfato es triturado y luego alimentado a una línea de granulación (granulación directa) o a un almacén (pila) de maduración en donde estará de una a 6 semanas. El superfosfato también se puede vender directamente sin algún proceso adicional (BREF, 2007a):

Así como el SSP o el TSP, la roca de fosfato parcialmente acidificada (llamada PAPR por sus siglas en inglés) se puede producir, ésta es una mezcla de superfosfato y roca de fosfato. Este producto se puede hacer en plantas de superfosfatos usando una proporción menor de ácido sulfúrico o fosfórico en relación a la roca de fosfato usada (USEPA, 1993f).

De la pila de maduración, el superfosfato curado se muele y se granula. Se puede usar vapor, agua o algún acido para ayudar al proceso. La granulación directa tiene algunas ventajas en comparación con la granulación después del almacenamiento para curado; los costos son usualmente más bajos y los gránulos son más densos y resistentes. Algunas desventajas de la granulación directa son la necesidad de usar roca de fosfato reactiva y la posibilidad de mayores pérdidas de P_2O_5 soluble dado la existencia de reacciones incompletas (BREF, 2007a).

La roca de fosfatos puede contener pequeñas cantidades de compuestos orgánicos que durante la reacción con el ácido pueden formar y/o liberar sustancias como el hexano, alcohol metílico, formaldehido, MEK, benceno, tolueno y estireno. También puede contener de una pequeña cantidad de radionúclidos que la hacen ligeramente radioactiva (USEPA, 1993f), (RIZA, 2000).

Otros como los mercaptanos pueden causar olores fastidiosos. Una correcta selección de la roca de fosfato ayuda a eliminar estos problemas (BREF, 2007a), (USEPA, 1993f).

Un factor importante en la producción de SSP y TSP es la cantidad de alúmina (Al_2O_3), Fe_2O_3 y otros compuestos de magnesio en la roca de fosfatos; la presencia de estos elementos reduce la solubilidad en agua de los fosfatos. Dos de las fuentes de H_2SO_4 usadas en la elaboración de superfosfatos son ácido virgen y acido gastado de calidad aceptable. El ácido virgen se obtiene principalmente de quemar azufre elemental, de tostar pirita y de tostar sulfuros de metales no ferrosos (llamado también ácido fatal). El ácido de reciclo se puede obtener de varios tipos de procesos de otras industrias (BREF, 2007a).

Consumos

La trituración y molienda consume entre 15 a 18kWh por tonelada de roca de fosfato, el lavado consume alrededor de 20kWh por tonelada de roca de fosfato (3 etapas de lavado) dada la alta caída de presión en los lavadores vénturi (BREF, 2007a).

El consumo de agua es de 1.2m^3, de los cuales 0.8m^3 corresponden al lavado. Para la operación de pila de maduración y obtención de un producto en polvo se consumen 19kWh. Para una operación de granulado 34kWh, para el SSP directamente granulado 1.4GJ (0.4 para producción y 1GJ para el granulado), para la granulación directa del TSP 2GJ (0.3GJ para la producción, 1GJ para la granulación y 0.7GJ para la evaporación.). También en algunas plantas se llega a usar vapor (55kg) y en ocasiones combustible para generar aire de secado (0.75GJ). Todo por tonelada de producto (BREF, 2007a).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE SUPERFOSFATOS

Para la fabricación de superfosfatos normales, las fuentes de emisión de contaminantes a la atmósfera típicamente son durante la descarga y alimentación de la roca, operaciones de mezclado (en el reactor), almacenamiento, curado del producto y operaciones de manejo de producto. Durante la descarga, manejo y alimentación de la roca de fosfato, los polvos son de los mismos materiales que contiene la roca. Durante el mezclado en el reactor, el transporte interno de producto intermedio y el curado, se emiten gases como el tetrafluoruro de silicio (SiF_4), fluoruro de hidrógeno (HF) y partículas compuestas por fluoruros y fosfatos. Durante el manejo de producto terminado se pueden generar polvos (USEPA, 1993f).

Las emisiones de polvos generalmente se controlan mediante filtros de bolsas que tienen una eficiencia del 99% en buenas condiciones. El polvo atrapado se recicla al proceso. Las emisiones del mezclado y del “den” se controlan usando un lavador húmedo. Las emisiones del curado y el manejo de producto terminado en muchos casos no cuentan con un dispositivo de control (USEPA, 1993f).

El SiF_4, HF y partículas emitidas durante el mezclado, transporte y curado se controlan mediante el lavado de los gases con agua de reciclo. El SiF_4 reacciona con el agua formando una gelatina de sílice que puede tapar los lavadores de columna empacada. Por lo que el uso de lavadores convencionales empacados y operados a contracorriente es limitado. Otras alternativas son los lavadores de ciclón, vénturi, de columna empacada de flujo cruzado, de eyectores y de rociado. Las torres de rociado o atomizado se utilizan como equipos de “pre contacto” para remover compuestos de flúor cuando su concentración es mayor a $4.67 g/m^3$ (3000pppm) (USEPA, 1993f).

Las técnicas de control instaladas en cada sitio varían según el diseño de cada uno. La efectividad de remoción de flúor depende de la concentración original, la temperatura del gas saturado, composición y temperatura del líquido de lavado, el tipo de lavador, la efectividad intrínseca de la separación y las unidades instaladas de transferencia (limpieza). Actualmente el control de estas emisiones logra eliminar el 99% o más de estos contaminantes, para partículas una eficiencia de remoción de al menos 98% es alcanzable (USEPA, 1993f).

Otros contaminantes peligrosos (emitidos al aire) encontrados en plantas de superfosfatos normales son el hexano, alcohol metílico, formaldehido, MEK, benceno, tolueno y estireno, metales pesados como Pb y Hg (presentes en la roca de fosfato). La roca de fosfato también contiene compuestos y elementos radiactivos en pequeñas cantidades que aparecen como contaminantes. Para los contaminantes anteriores no hay suficiente información para estimar las cantidades que se emiten de éstos (USEPA, 1993f), (RIZA, 2000).

Para el caso de los superfosfatos triples, las emisiones son similares a las descritas anteriormente. En el caso del uso de secadores que utilizan combustibles fósiles

para generar la energía necesaria, se generan además gases combustión que dependerán del combustible utilizado principalmente. (USEPA, 1993f), (RIZA, 2000). Para las emisiones de partículas suspendidas en el aire y fluoruros se tiene la siguiente información.

Recuadro 27. Emisiones al aire durante la producción de superfosfato normal (USEPA, 1993g) y superfosfato triple, (USEPA, 1993h)

Punto de emisión	**Contaminante**	**kg/Mg de P_2O_5 producido NSP)**	**kg/Mg de P_2O_5 producido (TSP)**
Descarga de roca	Partículas (control eficiencia de control del 99%)	0.28	0.09
	PM-10 (control eficiencia de control del 99%)	0.15	0.04
Alimentación de la roca	Partículas (control eficiencia de control del 99%)	0.06	0.02
	PM-10 (control eficiencia de control del 99%)	0.03	0.01
Mezclado y transporte de producto intermedio (para SSP)	Partículas (control eficiencia de control del 97%)	0.26	0.05
	Fluoruros (control eficiencia de control del 97%)	0.10	0.12
Reactor, granulador, secador, enfriador y tamices (para TSP)	PM-10 (control eficiencia de control del 97%)	0.22	0.04
Curado	Partículas (sin control)	3.60	0.10
	Fluoruros	1.90	0.02
	PM-10 (sin control)	3.0	0.08

Nota: La USEPA califica esta información como factores de emisión tipo “E” (A es la mejor)

El agua de desecho de plantas de superfosfatos (todos) contiene los siguientes contaminantes (no todas las plantas generan aguas de este tipo, algunas reciclan la gran mayoría del agua que consumen, solo reponiendo una pequeña parte).

Recuadro 28. Contaminantes presentes en las aguas de desecho de plantas productoras de superfosfatos (todas las variedades) (BREF, 2007a).

Volumen	5 a 10m^3/h
Temperatura	29ºC
pH	6 a 7.5
Sólidos filtrables	0.36kg/ton de P_2O_5
Fósforo total	0.59kg/ton de P_2O_5
NH_4-N	1.7kg/ton de P_2O_5
Fluoruros como F	1.17kg/ton de P_2O_5
Cd	<0.01kg/ton de P_2O_5
Hg	<0.01kg/ton de P_2O_5
Zn	Sin dato
DQO	0.6kg/ton de P_2O_5

MANUFACTURA DE FOSFATO DE AMONIO

El fosfato de amonio o más propiamente, el fosfato diácido de amonio ($NH_4(H_2PO_4)$) se produce haciendo reaccionar el ácido fosfórico (H_3PO_4) con amoniaco anhidro. Los correspondientes superfosfatos amoniacados se producen posteriormente adicionando superfosfato normal o triple a la mezcla. La producción de fosfato de amonio líquido y superfosfatos amoniacados en plantas de formulación (mezclado) de fertilizantes se considera un proceso separado aunque algunas instalaciones lo incluyen después de sintetizar el fosfato de amonio.

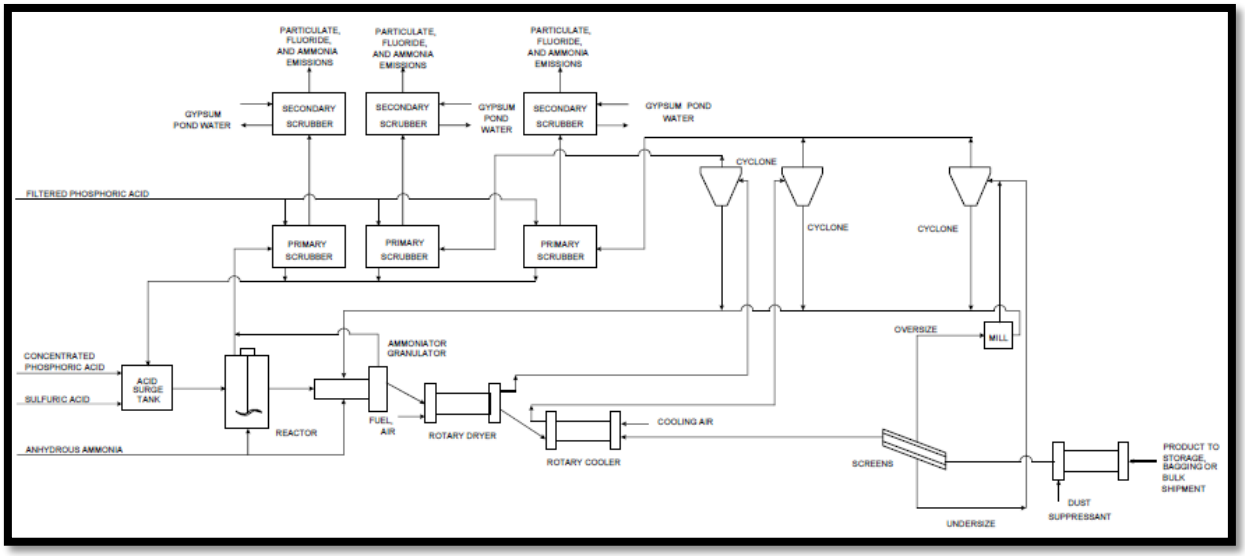


Figura 32. Diagrama de proceso de producción de fosfato de amonio ($NH4(H_2PO_4)$), tomado de (USEPA, 1993f)

Básicamente se utilizan dos diseños de mezcladores en plantas de síntesis y granulación, el de tambor rotatorio y el de arcilla. Aproximadamente el 95% de las instalaciones en los Estados Unidos de América usan el diseño de tambor rotatorio desarrollado y patentado por TVA. El tambor rotatorio básico consiste en un cilindro ligeramente inclinado, abierto de un extremo con anillos de retención en cada extremo, con un cortador o rascador montado dentro de la coraza del tambor. Una cama rodante de sólidos reciclados se mantiene en la unidad (USEPA, 1993f).

En el proceso TVA, el ácido fosfórico se mezcla en un tanque con ácido sulfúrico al 93% (para control y análisis) y con ácido reciclado de los lavadores húmedos.

La mezcla se neutraliza parcialmente con amoniaco anhidro líquido o gaseoso en un reactor alineado con ladrillo. Todo el ácido fosfórico y aproximadamente 70% del amoniaco entran a este recipiente. La lechada de fosfato de amonio con un 22% de agua se envía a las líneas al granulador a través de líneas trazadas con vapor (calentadas). La lechada del reactor se distribuye sobre la cama, el resto del amoniaco (30%) es distribuido por abajo en el granulador-amoniacador (USEPA, 1993f).

La granulación por aglomeración y por recubrimiento de la partícula con la lechada se efectúa en un tambor rotatorio (granulador-amoniacador) y se completa en el secador. Los gases ricos en amoniaco pasan a través de lavadores húmedos antes de ser emitidos a la atmósfera. Los lavadores primarios usan materias primas mezcladas con ácidos (como el licor de lavado) y los secundarios usan yeso y agua fresca (USEPA, 1993f).

Los gránulos húmedos se llevan después a un secador y luego a un enfriador. Antes de que los gases salgan a la atmosfera, se hacen pasar a través de ciclones y lavadores húmedos. Los gránulos enfriados pasan a un tamiz de doble cubierta, en donde las partículas mayores y menores al tamaño deseado son separadas de las que integran el producto. El tamaño de partícula deseable es de 1 a 4mm de diámetro. Los gruesos se trituran y se mezclan con los finos para luego recircularse al granulador (USEPA, 1993f).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE FOSFATO DE AMONIO

Las fuentes de emisión de contaminantes al aire en instalaciones productoras de fosfato de amonio son el reactor, el granulador-amoniacador, el secador y el enfriador, las operaciones de dimensionamiento (tamizado y triturado), de transferencia de materiales y el contenedor de yeso. El reactor y el granulador-amoniacador producen emisiones de amoniaco gaseoso, fluoruros gaseosos como el HF y SiF_4 y partículas de fosfatos de amonio. Las corrientes de salida por lo general se mezclan antes de entrar a los lavadores primarios y secundarios (USEPA, 1993f).

Los gases de salida del secador y el enfriador, además de los gases de combustión derivados del combustible usado (CO, CO2, SOx, NOx), también contienen amoniaco, fluoruros y partículas, esta corriente se hace pasar por ciclones y lavadores primarios y secundarios. Las emisiones de partículas, amoniaco y fluoruros provenientes de las operaciones de dimensionamiento (tamizado, triturado) y de transferencia de materiales se controlan de la misma manera (USEPA, 1993f).

Las corrientes de gases de salida del reactor y del granulador-amoniacador pasan por un lavador primario, en donde el ácido fosfórico se usa para recuperar el amoniaco y las partículas. Los gases de salida del secador, del enfriador y los tamices se envían primero a un ciclón para recuperar partículas para luego ir a los lavadores primarios. Los materiales recolectados de los ciclones y de los lavadores primarios se reciclan al proceso. Los gases de salida de los lavadores primarios se envían a los lavadores secundarios, donde se usa agua del contenedor de yeso se usa como medio de lavado para controlar la emisión de fluoruros. El efluente del lavador es enviado al contendedor de yeso (USEPA, 1993f).

Los lavadores primarios pueden ser de tipo venturi y torres de rociado ciclónicas. Los lavadores secundarios pueden ser de choque o de torre empacada de rociado con flujo cruzado. Los lavadores primarios usan ácido fosfórico del 20 al 30% en concentración como licor de lavado, principalmente para recuperar amoniaco. Los

lavadores secundarios usan yeso y agua fresca para controlar la emisión de fluoruros (USEPA, 1993f).

Recuadro 29. Emisión de contaminantes a la atmosfera, con sistemas de control de la producción de fosfatos de amonio (USEPA, 1993i)

Punto de emisión	Fluoruro como Flúor (kg/Mg de producto)	Partículas (kg/Mg de producto)	Amoniaco (kg/Mg de producto)	SO_2 (kg/Mg de producto)
Reactor/amoniacador-granulador	0.02	0.76	Sin dato	No aplica
Secador/enfriador	0.02	0.75	No aplica	No aplica
Granulación y transferencia de material	0.001	0.03	No aplica	No aplica
Emisiones totales	0.02[1]	0.34[2]	0.07	0.04[3]

Nota general: La USEPA califica la información anterior como factores de emisión tipo "E" (la mejor es A) a menos que se indique otra cosa.
Nota 1: Este dato tiene una calificación de "A", la USEPA tienen una emisión como guía o referencia de 0.03kg/Mg de P2O5 alimentado
Nota 2: Este dato tiene una calificación de "A"
Nota 3: Basado en información limitada, solo de una planta.

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE FERTILIZANTES COMPUESTOS

Los fertilizantes compuestos, tienen una serie de nutrientes esenciales en diferentes proporciones que el proveedor especifica mediante siglas como NPK, PK, NP, NK etc. seguidas de números que indican la proporción de cada tipo de nutriente.

1. El nitrógeno expresado como % de N en formas químicas como urea, amoniacal y/o nitratos.
2. El fósforo, usualmente expresado como % de P_2O_5 en formas solubles en agua y/o como citrato de amonio neutral y/o como ácido mineral (H_3PO_4).
3. Potasio, usualmente expresado como K_2O en la forma soluble en agua.
4. Nutrientes secundarios como el calcio (CaO), magnesio (MgO), sodio (Na2O) y/o azufre (SO_3).
5. Micronutrientes como el Zn, Cu, B entre otros.
6. Otros nutrientes que varían según el caso.

Por ejemplo, un producto que indica "NPK(Mg-S) con Boro 20-6-12(3-20) 0.1B" indica que este producto en particular tiene 20% de N, 6% de fosforo (P_2O_5), 12% de potasio (K_2O), 3% de magnesio (MgO), 20% de azufre (SO_3) y 0.1% de Boro (B). Los contenidos típicos de nutrientes básicos NPK (nitrógeno + fosforo + potasio) están entre el 30 y el 60%.

Manufactura de fertilizantes compuestos

La producción de fertilizantes compuestos (también referidos como “fertilizantes NPK”) en varias composiciones y grados se hace básicamente en cuatro tipos de procesos:

1. Mezcla de ácidos con digestión de roca de fosfato,
2. Mezcla de ácidos sin digestión de roca de fosfato,
3. Vía del nitrofosfato. (proceso ODDA),
4. Las de formulación, que mezclan y compactan componentes previamente sintetizados en diferentes proporciones.

A pesar de que la vía de nitrofosfato requiere de una mayor inversión e integración con otros procesos de producción de fertilizantes, ofrece la opción de incrementar la cantidad de fósforo en el producto sin utilizar ácido fosfórico. Las plantas de producción tienen una capacidad de producción que varía de algunos cientos de toneladas a más de 3000 por día (TWG-AAF, 2006) En la siguiente figura se muestran los 3 primeros tipos de procesos, el cuarto, que puede ser complementario a los anteriores no incluye reacciones químicas y no se muestra en ella.

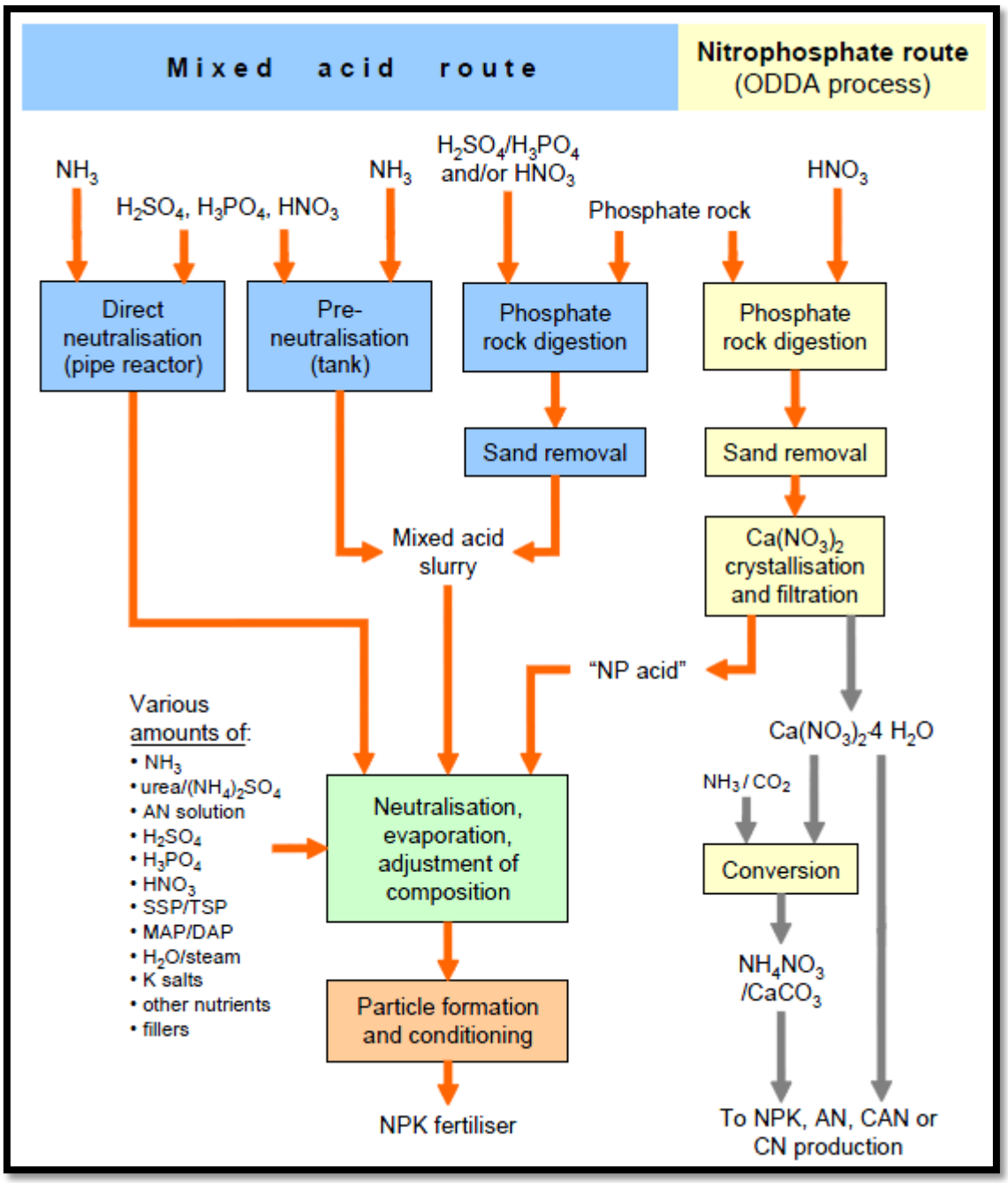


Figura 33. Vista general de la producción de fertilizantes compuestos, partiendo de la roca de fosfatos, ruta de mezcla de ácidos, sin uso de roca de fosfatos y proceso ODDA. Arte de (BREF, 2007a), con información de (TWG-AAF, 2006).

Digestión de roca de fosfato

Este proceso fue explicado al tratar la producción de ácido fosfórico mediante el proceso húmedo. También se vio durante la explicación del proceso de producción de superfosfatos (normal y triple), ambos vistos en este documento.

El proceso ODDA que utiliza la vía del nitrofosfato, usualmente se integra con la producción de amoniaco, HNO_3 y calcio nitrato de amonio. Adicionalmente, el amoniaco líquido puede ser usado como refrigerante barato en la sección del ácido nitrofosfórico para cristalizar el nitrato de calcio tetra hidratado ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$).

Ruta del nitrofosfato. (Digestión de la roca de fosfato)

Se caracteriza por el uso de ácido nítrico para la digestión de la roca de fosfato con el enfriamiento subsecuente la solución de digestión para separar el nitrato de calcio formado como cristales. La principal diferencia con el proceso que usa ácido sulfúrico (ya visto) que se evita la formación de sulfato de calcio. Después de la filtración de los cristales de nitrato de calcio, el nitrofosfato resultante en solución se usa para la neutralización y la granulación en el proceso de elaboración de fertilizantes compuestos. La temperatura final de enfriamiento afecta el intervalo de formulaciones posibles con este proceso. El nitrato de calcio generado como coproducto se convierte en nitrato de amonio y carbonato de calcio para la elaboración de calcio nitrato de amonio o, después de ser purificado, se comercializa como fertilizante directamente (identificado como fertilizante CN). Debido al requerimiento de materias primas y la necesidad de bajar costos, este proceso se integra con los procesos de síntesis de amoniaco, ácido nítrico y calcio nitrato de amonio (BREF, 2007a). La siguiente figura muestra un esquema general del proceso antes descrito.

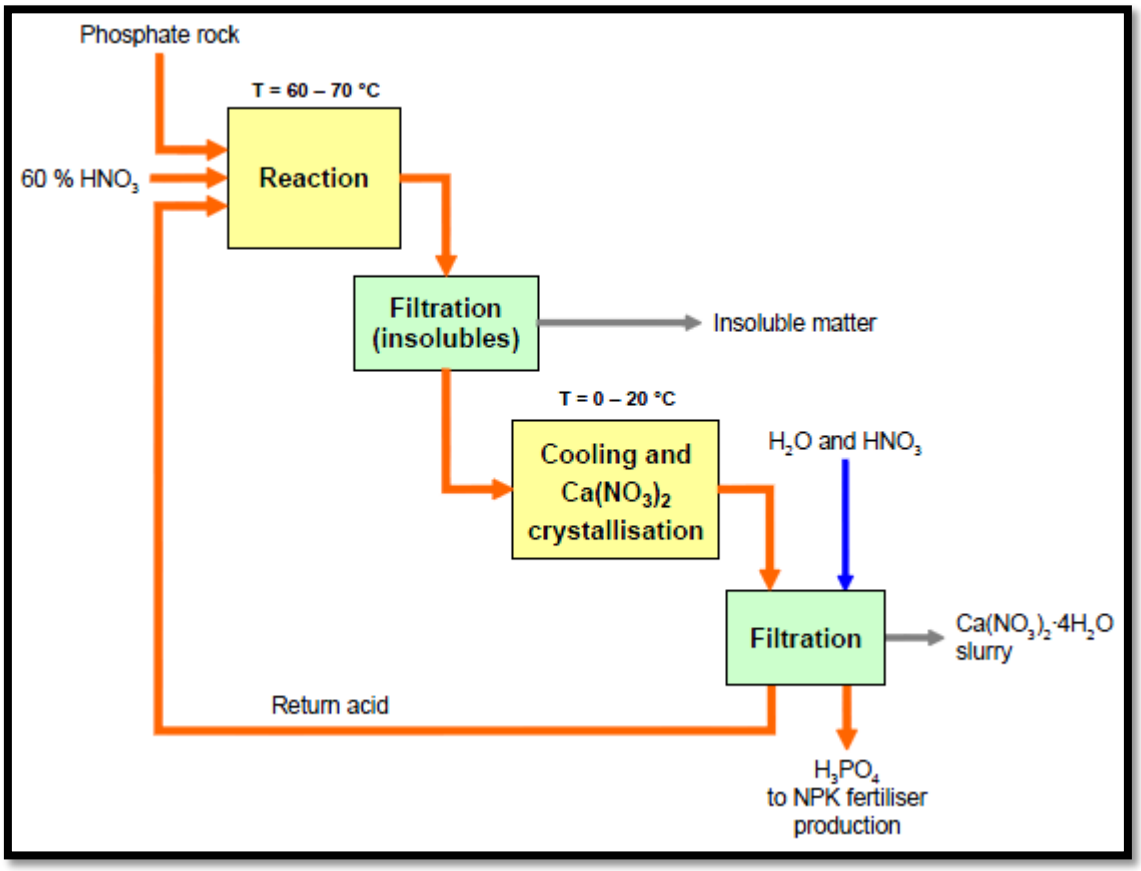


Figura 34. Vista general del proceso del nitrofosfato, usado en la elaboración de fertilizantes, arte de (BREF, 2007a) con información de (RIZA, 2000).

Neutralización directa

Una mezcla de ácidos fosfórico, nítrico y sulfúrico se neutraliza en un reactor de tubo con amoniaco líquido o gaseoso. El reactor generalmente esta dentro de un tambor de granulación y otro más en el secador. Una gran variedad de grados se pueden producir, incluyendo fosfatos de amonio, como el $(NH4)_2HPO_4$ y el $NH_4(H_2PO_4)$ (DAP y MAP respectivamente). El calor de reacción se usa para evaporar el agua contenida en el ácido fosfórico por lo que el proceso recicla poco material y consume pocos insumos y energía (BREF, 2007a).

Pre neutralización

El proceso convencional con la lechada es llevado a cabo en una serie de tanques que sirven de reactores, usando un pre neutralizador. Diferentes cantidades de ácidos fosfórico, sulfúrico y nítrico se neutralizan con NH_3 generando una lechada que se espesa parcialmente en un evaporador para lograr el contendido deseado de agua para la etapa subsecuente de granulado. Este proceso pude producir fertilizantes compuestos y fosfatos de amonio (DAP y MAP) con buena calidad pero con un contenido de agua relativamente alto y por lo tanto, una mayor tasa de reciclo y un mayor consumo de energía (BREF, 2007a).

Granulación en tambor con amoniacación

Este proceso utiliza principalmente materiales sólidos, parte del NH_3 reacciona con la mezcla de ácidos en una cama de material sólido fresco y de reciclo. El proceso es muy flexible y puede producir una gran variedad de grados, incluyendo aquellos de bajo contenido de nitrógeno. Es básicamente el proceso TVA ya descrito (USEPA, 1993i).

Formación de gránulos y acondicionamiento

Para esta etapa existe una variedad de equipos y técnicas como:

1. Esferizador,
2. Tambor de granulación,
3. Torre de granulado fino (prill tower),
4. Torre de arcilla,
5. Granulador de pan (rejilla),
6. Compactación.

Las temperaturas de trabajo para formar partículas y secarlas dependen de la composición del producto y el equipo usado. Por ejemplo para un producto NPK 15-15-15 las temperaturas de entrada en el secador son de cerca de 320ºC mientras que para un producto NPK 20-8-8 son de menos de 200ºC (BREF, 2007a).

Después de la formación de la partícula, el producto se seca y luego se tamiza. Los finos y los gruesos molidos se reciclan al proceso. El producto se enfría y de ser necesario se recubre antes del almacenado para evitar que el material se aglomere.

Conversión del $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ en NH_4NO_3 y CaO

La producción de fertilizantes compuestos mediante la digestión de la roca de fosfato con ácido nítrico en el proceso ODDA genera nitrato de calcio tetra hidratado ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$) como subproducto. La conversión de compuesto con amoniaco y CO_2 resulta en la producción de nitrato de amonio y $CaCO_3$ que se utilizan para la producción de calcio nitrato de amonio (proceso descrito anteriormente en este documento) (BREF, 2007a).

Para la conversión se disuelve amoniaco y CO_2 en una solución de nitrato de amonio que se hace circular en una columna carbonizada, la reacción ocurrida es la siguiente (BREF, 2007a):

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$$

La reacción es exotérmica y la energía generada se retira mediante sistemas de enfriamiento. En seguida, se disuelve el nitrato de calcio en la solución anterior para formar el nitrato de amonio y la cal (BREF, 2007a):

$$(NH_4)_2CO_3 + Ca(NO_3)_2 \longrightarrow 2NH_4NO_3 + CaCO_3$$

Una vez terminada la reacción, el exceso de carbonato de amonio se neutraliza con ácido nítrico y luego se separa la solución de NH_4NO_3 del carbonato de calcio sólido en un filtro de banda. La solución separada se lleva a un evaporador de dos etapas para concentrarse usando vapor (BREF, 2007a).

Producción de fosfatos de amonio

Son un caso especial del proceso mezcla de ácidos ya que no se pueden obtener por la vía del nitrofosfato (proceso ODDA). La producción de estos compuestos se hace en instalaciones dedicadas a ellos como las ya descritas (reactor de tubo, preneutralizadores, proceso TVA para fosfatos de amonio) (BREF, 2007a).

Consumos generales de insumos y energía

Los consumos de esta industria, por tonelada de producto son: de 83 a 89kWh para el secado, según el proceso utilizado para un nivel de producción de 50 toneladas por hora (350,000ton por año), de 25 a 109kWh de energía eléctrica dependiendo del proceso y del producto (NPK, PK, NP), de 80.7 a 209 kWh de gas natural según el proceso y el producto, de 10 a 35kg de combustóleo pesado para calentamiento del esferizador (el 50% del azufre del combustóleo se emite y la otra mitad se queda en el producto), de 60 a 310kg de vapor según el tipo de producto y el proceso, agua de

enfriamiento 17m^3 para el proceso de la vía del nitrofosfato, aire comprimido aproximadamente 38Nm^3 para plantas que producen productos NP y NPK, de 0.9 a 1.4m^3 de agua para el lavado de gases de desecho (BREF, 2007a).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE FERTILIZANTES COMPUESTOS

Emisiones al aire

El impacto ambiental de esta industria mediante emisiones a la atmósfera es el siguiente:

NOx (principalmente NO y NOx) con algo de ácido nítrico. La principal fuente de NOx es la digestión de la roca de fosfatos en ácido nítrico. La cantidad de NOx generados durante la generación de partículas depende del grado producido (temperatura, tasa de secado etc.) y el proceso de producción en particular (cantidad de HNO_3 usado). La naturaleza de la roca, por ejemplo, el contenido de materia orgánica y compuestos de hierro también afectan la producción de NOx (BREF, 2007a).

Las emisiones registradas para procesos de digestión de roca de fosfato van desde 0.8kg/h a 8.1kg/h, dependiendo del proceso y el sistema de control de emisiones. Algunas plantas logran emisiones de 250ppm (ruta de mezcla de ácidos y del nitrofosfato) (BREF, 2007a).

Amoniaco (NH_3) Se emite en la neutralización (reactor de tubo, pre neutralización, granulador-amoniacador, tanques de amoniacación). La cantidad depende del grado producido (cantidad requerida de NH_3, temperatura, viscosidad de la lechada, tasa de secado) y el proceso utilizado. Algo de amoniaco se evapora en el esferizador o en el tambor de secado, dadas las temperaturas alcanzadas. En la vía del nitrofosfato, también hay emisiones de amoniaco durante la conversión del nitrato de calcio tetra hidratado y durante el espesado del nitrato de amonio (BREF, 2007a).

Las emisiones de amoniaco van desde 0.0kg/h a 1.9kg/h según el tipo de proceso y el sistema de control de emisiones (BREF, 2007a).

Compuestos de flúor. Originarios de la roca de fosfato, en la práctica, la mayor parte de estos compuestos acaban en el producto terminado y la otra en los gases de desecho del proceso. La principal fuente de polvo de fertilizante es la etapa de secado y granulación, aunque también pueden provenir del tambor de enfriamiento, tamizado, molienda y transporte de materiales (BREF, 2007a).

Los fluoruros, medidos como HF se emiten de 0.05 a 0.07kg/h de la digestión de la roca con lavadores húmedos, de 0.02 a 0.06kg/h de la digestión de roca de fosfato de Florida, de 0.34 a 0.92kg/h del tratamiento con lavadores y ciclones de los gases provenientes de la neutralización, granulación, secado, acondicionamiento de producto, 0.008kg/h de la digestión de la roca de fosfato con lavado multietapa.

Ácido clorhídrico. Principalmente HCl, se genera por la presencia de compuestos de cloro en la roca de fosfato y se pueden liberar a lo largo del proceso, como en los gases de salida del reactor de tubo, granulación, secado, enfriamiento, tamizado de producto, transporte interno y manejo. Las emisiones de este contaminante son 3.7mg/Nm^3 para los gases de salida del tambor de secado con control con ciclón y lavador de gases, 15mg/Nm^3 en los gases de salida del tambor de granulación y secado y menos de 30mg/Nm^3 de los gases del piso de eliminación de polvos, transporte interno, tamizado con control de dos filtros de tela (BREF, 2007a).

Los polvos se pueden generar en el proceso de secado, la granulación, manejo de materiales y transporte interno de producto intermedio, como emisiones se tienen reportadas 16.8mg/Nm^3 del granulador de tambor y del de secado con ciclones y lavador, de la neutralización de 3.4 a 11.9kg/h, de gases de salida de las etapas de neutralización, granulación, secado y acondicionamiento con ciclones y lavador de gases y 11.2kg/h de los gases de salida del reactor de granulación/tubos, secado, enfriamiento y tamizado con control por medio de ciclones y 3 etapas de lavado de gases (BREF, 2007a).

Gases de combustión. Cuya especiación depende principalmente del combustible utilizado, para los equipos de calentamiento directo (si los llega a haber), la emisión (volumen o cantidad) producida varían solamente por su consumo, en el caso de usarse en el secado, éstos generalmente se ponen en contacto con el material a secar y pueden arrastrar polvos y gases atrapados en éste.

El tratamiento de gases de salida depende de la fuente de la emisión, la concentración de contaminantes, el tipo de contaminantes, la disponibilidad de licores de lavado, el proceso de síntesis y manufactura y finalmente, del grado producido. El tratamiento de los gases de salida puede incluir (BREF, 2007a), (USEPA, 1993f):

1. Lavadores húmedos de gases de salida,
2. Condensación de vapores de neutralización y espesado,
3. Ciclones, filtros de tela para eliminar partículas,
4. Sistemas de lavadores multietapa, generalmente compuestos por lavadores o series de lavadores primarios y secundarios (como los descritos previamente) para la producción de fosfatos de amonio).

Emisiones al agua

Las descargas de agua residual varían según el proceso y los productos elaborados, a continuación se muestran algunos ejemplos de reporte de descargas.

Las aguas de desecho de los lavadores de procesos de digestión de roca de fosfato con HNO_3, con tratamiento biológico previo a la descarga, tienen un volumen de 2400 a 4000m^3/día con emisiones de fosforo de 1.12kg/ton de P_2O_5 producido, de

fluoruros de 1.33kg/ton de P_2O_5 producido y de nitrógeno total de 4.26kg/ton de P_2O_5 producido (BREF, 2007a).

Las aguas de desecho de un proceso ODDA con una capacidad de 1200 toneladas diarias de producto NPK, descargadas después de ser neutralizadas, incluyendo aguas de la conversión del nitrato de calcio tetrahidratado, tienen un volumen de 2340m^3/día con un pH de 6.8, con 77kg de fosfatos, 100kg de nitrógeno amoniacal, 124 de nitratos, 2kg de nitritos, 43kg de fluoruros y 0.0014kg de Cd (BREF, 2007a).

FOSFATOS PARA DETERGENTES (STPP)

Los fosfatos de sodio, constituyen una familia de sales sintetizadas a partir del ácido fosfórico y el hidróxido de sodio o el carbonato de sodio. De acuerdo a la tasa molar de Na_2O/P_2O_5 y a las condiciones de proceso, se obtienen sustancias con diversas características y propiedades. Sus usos principales son como dispersantes (alimento, taladrado, lodos, cemento, pulpa de celulosa y papel) o como agentes secuestrantes (sistemas de agua de enfriamiento y detergentes principalmente). Puesto que el principal fosfato por mucho, usado en detergentes es el tripolifosfato de sodio (STPP), en esta sección del presente documento se aborda su producción (BREF, 2007b).

Los detergentes son mezclas de jabón y/o otros surfactantes hechos para procesos de lavado. Los detergentes pueden ser líquidos, en polvo, en pasta, en barra, entre otros y pueden ser usados en la industria, el hogar y en oficinas u otras instituciones para limpiar ropa, telas, platos y utensilios de cocina así como superficies duras. En el producto, se mezclan diferentes ingredientes con funciones específicas, dependiendo del propósito que tiene que cumplir el producto, el material a ser limpiado, las propiedades del agua a usar entre otros. Una formulación de detergente puede variar de una a otra región dependiendo también de los hábitos de la población y regulaciones legales (BREF, 2007b).

El STPP ($Na_5P_3O_{10}$) se usa como “builder” (secuestra iones de Ca y Mg del agua para permitir la función de los surfactantes) en detergentes en mayor cantidad que las zeolitas: aproximadamente 4.7 millones de toneladas contra poco más de un millón. Las zeolitas se usan más en los Estados Unidos de América, Canadá, Japón, Suecia y una buena parte de la EU-15 (el grupo de los primeros 15 miembros de la Unión Europea), mientras que el STPP se usa más en el resto del mundo (BREF, 2007b).

Bases químicas del STPP y su síntesis

Los fosfatos, definidos con más propiedad como orto fosfatos, son las sales formadas del ácido orto fosfórico (comúnmente conocido como “fosfórico”). Estos compuestos de fósforo constan de un anión (PO_4) que tiene un átomo de fósforo rodeado de 4 átomos de oxigeno localizados en los ápices de un tetraedro. Éste es la

base de los ortofosfatos y constituye una unidad de monómero. El fosfato monosódico (NaH_2PO_4), el fosfato disódico (Na_2HPO_4) y el fosfato trisódico (Na_3PO_4) se obtienen al neutralizar el ácido fosfórico (ortofosfórico) utilizando carbonato de sodio o sosa caústica en las proporciones adecuadas (BREF, 2007b).

Si los fosfatos mono y disódico se calientan, los aniones se condensan, formando cadenas coartas o largas con enlaces P-O-P. Cada tetraedro de PO_4 comparte átomos de oxígeno con sus vecinos. Para el fosfato disódico, solo se obtiene el dímero, llamado pirofosfato (P_2O_7) mientras que con el fosfato monosódico se pueden obtener cadenas muy largas. Usando alguna de estas sales o una mezcla de ambas, se puede obtener una cadena con una longitud deseada. El tripolifosfato de sodio es el más importante de los productos condensados. En el STPP se tienen 3 unidades de PO_4 unidas.

Para producir STPP, se debe de hacer una solución de ortofosfato con una mezcla de fosfato monosódico (MSP) y disódico (DSP), con una tasa molar de Na:P de 5:3. Esto corresponde a una tasa de fosfato monosódico MSP: DSP de 1:2. Esta solución se calienta para producir el STPP, ya sea directamente en una torre de rociado o vía una etapa intermedia de secado de orto fosfatos. Ambos casos contienen dos etapas: La formación de la solución y la formación de STPP (BREF, 2007b).

Usualmente se utiliza ácido fosfórico (orto fosfórico) como fuente del anión (PO_4) y sosa caústica o carbonato de sodio como fuentes de óxido de sodio (Na_2O). Dependiendo del tipo de materias primas usadas, se siguen rutas o vías de síntesis diferentes las cuales se discuten a continuación (BREF, 2007b).

Rutas o vías generales para la producción de STPP

Para la producción de STPP es vital que exista una baja cantidad de impurezas en las materias primas. La sosa caústica y carbonato de sodio normalmente cumplen con esta premisa, sin embargo, El grado comercial de ácido fosfórico está contaminado con cantidades importantes (para esta industria) de fluoruros, metales como el Mg, Fe y Al. También contiene un exceso de ácido sulfúrico derivado de su proceso de elaboración. El ácido “verde” como también se le llama, se produce generalmente de la digestión de la roca de fosfato con ácido sulfúrico. Las impurezas del ácido verde necesitan ser removidas antes de usarse para producir STPP. Existen dos vías principales para hacer esto, lo que da origen a dos vías de proceso distintas hacia la generación de la alimentación de la solución de ortofosfato que necesita propiamente el proceso de elaboración de STPP (BREF, 2007b).Estas vías son:

1. Producción del STPP directamente del ácido fosfórico (comercial) no purificado,
2. Producción del STPP partiendo del ácido fosfórico (comercial) purificado mediante la extracción con solventes o partiendo del ácido fosfórico obtenido del proceso térmico (que es mucho más puro aunque más caro).

El uso del ácido fosfórico a partir del proceso térmico, producido a partir de fósforo elemental (obtenido por reducción térmica de la roca de fosfato), se usa generalmente para la producción de STPP para ciertas aplicaciones químicas especiales que demandan gran pureza, básicamente por el alto consumo de energía que se requiere para hacer este ácido. También se ha usado para sintetizar el STPP de grado alimenticio (BREF, 2007b).

En el proceso que utiliza **ácido fosfórico comercial** (Merchant Grade Acid o "MGA" por sus siglas en inglés), éste primero se trata para remover el ácido sulfúrico presente y luego se neutraliza con sosa caústica o carbonato de sodio para precipitar las impurezas. Luego se filtra y se separan dichas impurezas en la torda de sólidos. En este proceso la primera etapa también asegura la purificación en la misma reacción. El filtrado se concentra, permitiendo la formación de una solución de orto fosfato adecuada para hacer STPP grado detergente (BREF, 2007b).

En el proceso que utiliza **ácido fosfórico purificado,** que parte del grado comercial que se purifica mediante extracción con solventes y luego es concentrado, utiliza una unidad especializada, ya sea en la misma planta de STPP o en la que produce el mismo ácido fosfórico (o en una que hace ambos). Esta vía permite obtener una solución de orto fosfato adecuada. Las etapas siguientes son iguales al caso anterior. Esta vía sirve para obtener STPP grado alimenticio. En la siguiente figura se ve un esquema general del proceso de manufactura de STPP (BREF, 2007b).

Manufactura de STPP

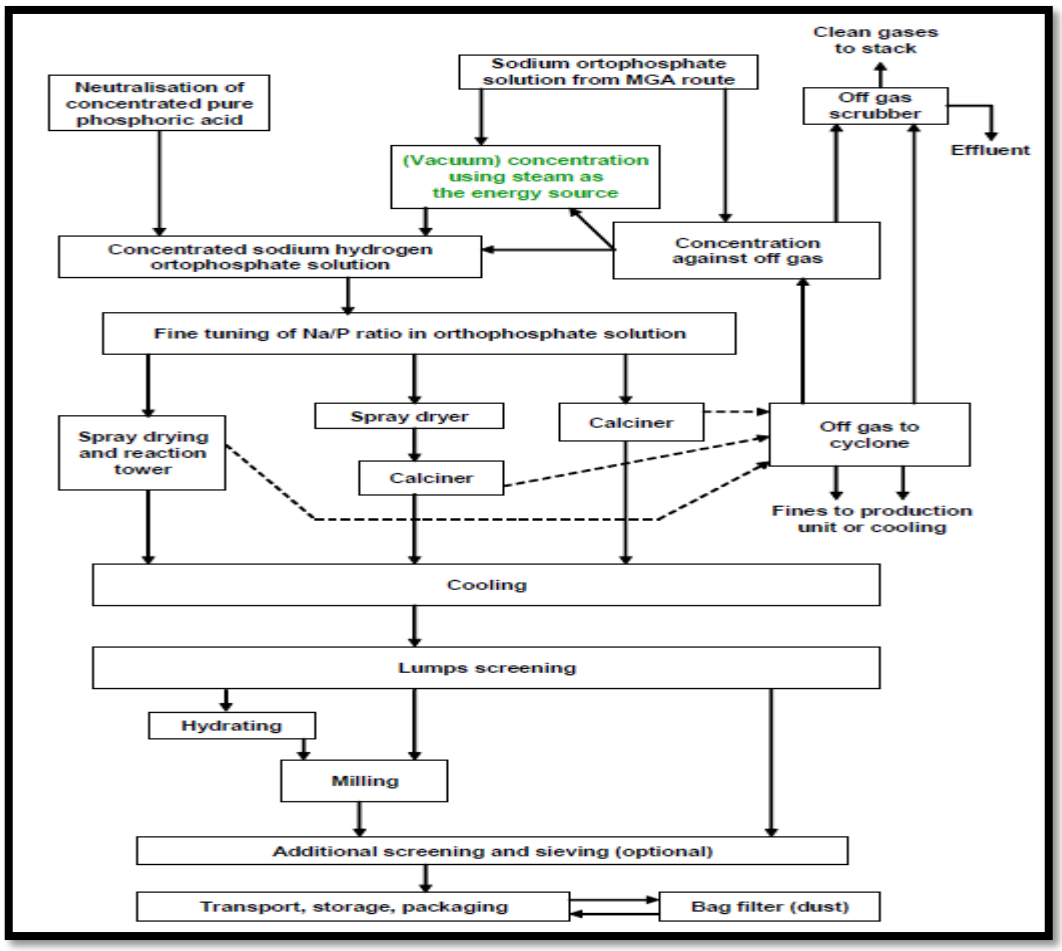


Figura 35. Vista general del proceso de manufactura del tripolifosfato de sodio o STPP, arte de (BREF, 2007a).

Vía del ácido fosfórico comercial (MGA)

Pre tratamiento del ácido verde. El propósito de esta etapa de purificación es básicamente eliminar los rastros de ácido sulfúrico y la mayor parte de metales presentes derivados de su elaboración. Esto se hace añadiendo fosfato de calcio, cal o roca de fosfato. El precipitado principal es el sulfato de calcio, además también precipitan otros metales en mucha menor cantidad en forma de compuestos complejos de flúor. La materia orgánica se elimina al mismo tiempo añadiendo carbón activado. La reacción principal, representativa de esta etapa es la siguiente (BREF, 2007b):

$$3H_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

El precipitado se separa mediante operaciones de sedimentación y filtrado. El producto resultante es el ácido (fosfórico) verde desulfurado que se envía a la etapa de neutralización (BREF, 2007b).

Neutralización del ácido verde. Se adiciona NaOH o Na_2CO_3 al ácido verde para obtener una relación molar de Na: P cercana a 5:3, la elección del álcali a usar

depende de la disponibilidad y del costo. Cuando se usa NaOH se utiliza una solución del 50% en peso, lo que lleva a un mayor consumo de energía en la etapa de concentración (BREF, 2007b).

La neutralización/precipitación se lleva a cabo en varias etapas para mejorar la pureza y mejorar el contenido de P_2O_5 en ella, la conformación exacta del proceso depende de que tan impuro sea el ácido verde y que tan puro se necesita el STPP. La cantidad de sólidos precipitados en esta etapa, recolectados en la torta de filtrado también depende de ello. Cuando existen varias etapas de neutralización y precipitación, se va ajustando la tasa de Na: P de manera gradual (BREF, 2007b).

Las tortas de filtrado obtenidas, normalmente tienen menos del 20% de P_2O_5 y un contenido variable de compuestos de flúor que consta en fosfatos insolubles de metales y compuestos complejos de flúor. Este residuo se lleva a piscinas de decantación junto con el sulfato de calcio (yeso) obtenido durante la etapa de purificación anterior, algunas empresas le dan otros usos a este yeso, manejándolo como subproducto. El filtrado obtenido, se pasa a una etapa de clarificación. El producto intermedio obtenido se le conoce como "solución pura diluida de orto fosfato", con una tasa de MSP: DSP de 1:2 (BREF, 2007b).

Concentración de la solución diluida de orto fosfato. Esta etapa disminuye el contenido de agua de la solución para concentrarla, incrementando la concentración de P_2O_5 de 18.5 a 29 a 31%. Esto es necesario para asegurar una operación suave en la siguiente etapa, ya sea la calcinación en un kiln o en una torre de rociado (BREF, 2007b).

Si se usa vapor virgen en la etapa de concentración, ésta se lleva a cabo en evaporadores de acción simple, doble o triple, siendo el último caso, el más eficiente energéticamente hablando. Alternativamente se pueden utilizar otras fuentes de energía térmica disponibles localmente, como el gas de salida del calcinador (BREF, 2007b).

Vía del ácido fosfórico purificado

Neutralización del ácido purificado. Ya que este ácido ha sido purificado previamente, esta etapa simplemente es una reacción de neutralización, la reacción química es igual al paso homologo de la vía de ácido verde comercial pero sin formación de precipitado y no es necesario añadir agua. De igual forma se adiciona NaOH o Na_2CO_3 en la cantidad adecuada para obtener una tasa molar de Na:P de 5:3 que es la adecuada para el STPP (BREF, 2007b).

El uso de un álcali u otro depende de la disponibilidad y costo también. La neutralización por lo general se hace por lotes en dos o 3 etapas, la primera llamada pre neutralización, donde se llega a una solución con una tasa molar de Na:P de 1:6, luego éste producto intermedio se lleva a un reactor de neutralización y en ocasiones a un reactor de posneutralizacion en donde se afina la composición a la tasa molar deseada (BREF, 2007b).

Para ambas vías

Calcinación. En esta etapa, la solución de orto fosfato se seca para formar sólidos. Éstos son tratados posteriormente para lograr la poli condensación. Es posible hacer los dos pasos anteriores en una sola operación, algunos procesos lo hacen en dos operaciones. Usualmente el proceso es continuo (BREF, 2007b).

La química de la calcinación (o proceso de calcinación) para manufacturar STPP se basa en la reacción de condensación de la mezcla de una mol de fosfato mono sódico (MSP) con dos de fosfato di sódico (DSP), que libera dos moléculas de agua para formar el STPP. Cuando la mezcla de estos dos fosfatos se calienta entre 300 a 500ºC por un cierto tiempo y luego se enfría lentamente. Prácticamente todo el MSP y DSP se transforman en STPP. La ecuación química siguiente resume lo anterior (BREF, 2007b):

$$NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

Es posible utilizar una torre de rociado o un horno rotatorio inclinado (kiln) para realizar el secado y la condensación. Algunas de las configuraciones de proceso típicas son las siguientes (BREF, 2007b).

1. Un kiln para procesar la solución de orto fosfato, con un área de evaporación, una de secado y otra más de calcinación. Un adecuado control de temperatura, un buen diseño de la superficie interior y en algunos casos, una serie de marrillos que golpean desde afuera (del kiln) evitan la adherencia del producto a las paredes. El producto se granula sobre la cama rotatoria del horno antes de llegar al área de calcinación (condensación). Hay procesos de un solo paso o con recirculación de sólidos. El kiln puede contar con un contenedor de curado, en donde el material caliente reside para asegurar que la reacción de formación de STPP sea completa.

2. Torre de rociado para el secado de la solución de orto fosfatos (también llamada orto-solución), que atomiza en la parte superior la solución de orto fosfatos a contracorriente con gases calientes, formando un polvo fino, seguido de una etapa de calcinación en un kiln rotatorio donde el polvo seco se transforma en STPP. También es común incluir una cámara o contenedor de curado después del kiln.

3. Una torre de rociado donde la solución se seca y los sólidos se condensan (calcinan) en la torre, haciendo ambas etapas en una operación. Un tiempo de residencia adecuado en el fondo de la torre a temperaturas elevadas asegura la conversión completa a STPP.

Dependiendo de la configuración de la planta de STPP, puede obtenerse un producto fino, grueso o granulado. Para el control del tamaño de partícula se usan tamices y en ocasiones molinos. Como combustibles se prefiere gas natural aunque en algunos casos se recurre a otras opciones, dependiendo de las condiciones particulares de cada sitio (BREF, 2007b).

Los gases de combustión salientes pueden usarse opcionalmente para concentrar la solución de orto fosfatos. La calcinación se puede llevar a cabo a varias temperaturas, que determinan las fases cristalográficas del STPP (fase I o II). Las temperaturas mayores llevan a un producto más abundante en cristales de fase I. Ambas tienen sus campos particulares de aplicación, diferenciándose principalmente en el comportamiento del STPP durante la elaboración de la lechada o disolución en aplicaciones subsecuentes. El producto fuera de especificaciones se recicla al proceso como sólidos o a través de la solución (BREF, 2007b).

Enfriado e hidratación. En las 3 opciones de proceso anteriores, a la etapa de curado le sigue una de enfriamiento. Esta ocurre en un tambor rotatorio enfriado con agua o en un efriador con aire. El producto de STPP final se entrega entre 40 a 80ºC (BREF, 2007b).

El STPP se puede hidratar mediante la adición de agua desmineralizada durante o después del enfriamiento. La hidratación permite la conversión de parte de los cristales de fase I y II en hexahidrato de STPP, que mejora el desempeño del producto en la elaboración de muchos tipos de detergentes (mejora la tasa de disolución) (BREF, 2007b).

Molienda y tamizado. Después del enfriamiento y la hidratación (opcional), el producto se muele y/o tamiza para obtener varios tamaños de partícula. El STPP molido y tamizado se transporta mecánica o neumáticamente a silos de almacenamiento y luego a contenedores adecuados o bolsas de empaque para comercializarlo o usarlo. Para impedir la liberación de partículas a la atmosfera y minimizar la pérdida de producto, se utilizan ciclones o filtros de bolsas (BREF, 2007b).

Consumos. El consumo de energía eléctrica para la vía de ácido verde (acido fosfórico comercial) es de 160 a 200kWh mientras que para la vía de ácido (fosfórico) purificado es de 90 a 180kWh, en ambos casos por tonelada de STPP producida. Los consumos, por etapas de proceso se detallan en los siguientes recuadros (BREF, 2007b).

Recuadro 30. Consumos generados para la producción de STPP, por la vía del ácido verde y del ácido purificado, de (BREF, 2007b).

Consumo	Unidades	Intervalo
Desde el ácido verde hasta la solución de orto fosfatos		
Ácido verde (H_3PO_4 comercial)	P_2O_5 equivalente en kg/ton de STPP seco	580 a 605
NaOH/Na_2CO_3	NaOH equivalente en kg/ton de STPP seco	570 a 600
Energía eléctrica	kWh/ton de STPP seco	Sin dato parcial, solo dato global dato anteriormente
Energía térmica/vapor (depende de la concentración del ácido verde y de la concentración de	GJ/ton de STPP seco	1.1 a 5.1

Consumo	Unidades	Intervalo
Desde el ácido verde hasta la solución de orto fosfatos		
la solución de ortofosfato)		
Agua de enfriamiento	m^3/ton de STPP seco	0 a 0.5
Agua de proceso	m^3/ton de STPP seco	0 a 4
Carbón activado	kg/ton de STPP seco	<1
Óxido de calcio (de la piedra caliza o de la roca de fosfato)	kg de CaO equivalente por tonelada de STPP seco	10 a 26
Sulfuros		Sin dato
Desde el ácido purificado hasta la solución de orto fosfatos		
Acido purificado	Kg P_2O_5/ton de STPP seco	581 a 588
NaOH/Na_2CO_3	NaOH equivalente en kg/ton de STPP seco	545 a 550
Energía eléctrica	kWh/ton de STPP seco	Sin dato parcial, solo dato global dato anteriormente
Energía térmica/vapor (depende de la concentración del ácido purificado y de la concentración de la solución de ortofosfato)	GJ/ton de STPP seco	0.6 a 0.8
De la solución de orto fosfatos al STPP seco		
Electricidad	kWh/ton de STPP	Sin dato parcial, solo dato global dato anteriormente
Energía térmica (varía según la cantidad de agua a eliminar)	GJ/ton de STPP	4.2 a 7.5
Agua de enfriamiento	m^3/ton de STPP seco	0 a 50
Agua de proceso	m^3/ton de STPP seco	0 a 0.6
Agentes oxidantes ($NaClO_3$, $NaNO_3$)	kg/ton de STPP seco	Menos de 5
Agentes contra espumas, agentes de filtrado	kg/ton de STPP seco	Menos de 5

Nota: El “cero” en el consumo de agua de enfriamiento o de proceso se refiere a sistemas de reciclo total de este insumo.

Es importante hacer notar que en el caso de la vía de ácido purificado, no se considera la etapa de purificación del ácido, se parte del producto ya como tal aunque hay empresas que compran el ácido grado comercial y ellas mismas lo purifican mediante extracción con solventes en una unidad especial. No se tiene información al respecto de esta etapa aunque se espera que en ella se liberen los principales contaminantes del ácido verde (BREF, 2007b).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE FOSFATOS PARA DETERGENTES (STPP)

El impacto ambiental de la manufactura de STPP se resume en el siguiente recuadro. Los gases de combustión en la calcinación dependen del combustible utilizando (principalmente gas natural) pero estos están en contacto con el producto, el cual influye en su composición, otras emisiones se detallan en el recuadro.

Recuadro 31. Principales emisiones generadas durante la manufactura de STPP para diferentes grados (detergente y alimenticio) (BREF, 2007b).

Consumo	Unidades	Intervalo
Desde el ácido verde hasta la solución de orto fosfatos		
Emisiones de sólidos		
Torta de yeso ($CaSO_4$ con algunos otros sulfatos)	kg de materia seca por tonelada de STPP seco	40 a 80
Torta de otras impurezas	kg de materia seca por tonelada de STPP seco	65 a 150
Emisiones gaseosas		
CO_2 (depende de la cantidad de Na_2CO_3 usado en la neutralización, es cero si se usa NaOH)	kg/ton de STPP seco	0 a 335
Fluoruros	kg/ton de STPP seco	Menos de 0.2
Fosfatos	kg/ton de STPP seco	Menos de 0.05
Sulfuros	kg/ton de STPP seco	No cuantificado
Desde el ácido purificado hasta la solución de orto fosfatos		
Emisiones gaseosas		
CO_2 (depende de la cantidad de Na_2CO_3 usado en la neutralización, es cero si se usa NaOH)	kg/ton de STPP seco	0 a 335
De la solución de orto fosfatos al STPP seco		
Emisiones gaseosas		
CO_2	kg/ton de STPP seco	250 a 465
CO	kg/ton de STPP seco	1 a 9.2
COVs	kg/ton de STPP seco	0 a 2.4
Fluoruros	kg/ton de STPP seco	Menos de o.3
NOx	kg/ton de STPP seco	Menos de 1.1
SO2	kg/ton de STPP seco	0.02 a 0.4
P_2O_5 (polvos y en niebla)	kg/ton de STPP seco	Menos de 0.5
Polvos	kg/ton de STPP seco	Menos de 0.9

Nota: Las emisiones de CO_2 dependen principalmente del combustible usado, para este caso se hizo el cálculo tomando la energía térmica reportada y considerando que es generada con gas natural.

FOSFATOS PARA USO EN ALIMENTOS Y EN FÁRMACOS

Los fosfatos que se utilizan como ingredientes en productos alimenticios para consumo humano o en fármacos constituyen una gran familia, manufacturada a partir de ácido fosfórico (ortofosfórico) o de ácido fosfórico termal, sin embargo, el que más se produce de todos para estos fines es también el STPP, que se obtiene de forma similar al grado detergente como ya se comentó (BREF, 2007b).

Desde el punto de vista de proceso, la diferencia entre un grado y otro es en sí, la selección de materias primas. En esta consideración entra también el STPP de alta pureza para aplicaciones químicas especiales. La producción individual de otros fosfatos de grado alimenticio es de un volumen tan pequeño, comparado con el del STPP que la Unión Europea no los considera como químicos inorgánicos de gran volumen de producción. Los más importantes fosfatos inorgánicos, además del STPP

son, entre otros, los siguientes: K_3PO_4, Na_3PO_4, KH_2PO_4, K_2HPO_4, $CaHPO_4$, $Ca_5OH(PO_4)_3$, $Mg(H_2PO_4)_2$ y el $Na_3HP_2O_7.H_2O$. Que se obtienen por neutralización total o parcial del ácido fosfórico con el álcali correcto (K_2CO_3, Na_2CO_3, KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, MgO, $Mg(OH)_2$ etc.), seguidos generalmente de una etapa de secado. El difosfato trisódico se hace a partir de la hidratación de mezclas de difosfatos (CEFIC, 2002).

Proceso de producción

Por ser el STPP el principal fosfato usado en esta industria y la similitud en la producción de estos grados con el usado en detergentes, el proceso de manufactura se puede ver en la sección de este documento dedicada al STPP para detergentes. Los procesos de los otros fosfatos son más sencillos que los polifosfatos, ya que no requieren de calcinación, por lo que el proceso del STPP puede dar una idea básica de éstos (BREF, 2007b).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE STPP GRADO ALIMENTICIO Y FARMACÉUTICO

Por ser el STPP el principal fosfato usado en esta industria y la similitud en la producción de estos grados con el usado en detergentes, estos efectos se pueden ver en la sección de este documento dedicada al STPP para detergentes, (BREF, 2007b).

FOSFATOS PARA ALIMENTACIÓN DE ANIMALES

El fósforo es uno de los más importantes minerales necesarios para la nutrición de animales. Es el segundo elemento (mineral) más importante después del calcio, con el 80% del fósforo presente en los dientes y huesos con el resto distribuido en fluidos corporales y tejido suave. Este elemento juega un papel muy importante en las funciones fisiológicas, más que otro mineral. Algunas de estas funciones metabólicas mayores son las siguientes:

1. Desarrollo y mantenimiento del tejido óseo,
2. Mantenimiento de la presión osmótica y el balance de ácido,
3. Uso y transferencia de energía,
4. Síntesis de proteína, transporte de ácidos grasos e intercambio de aminoácidos,
5. Crecimiento y diferenciación de células,
6. Control del apetito, eficiencia de utilización de nutrientes y fertilidad.

Un abastecimiento adecuado de fósforo es esencial para alcanzar un estándar de vida y productividad adecuadas. Sin un suplemento adecuado, los animales pueden sufrir de varias enfermedades y síntomas que afectan su vida, así como su desempeño económico (BREF, 2007b).

La fuente natural de fósforo son los fosfatos, contenidos principalmente en vegetales que los animales consumen, aunque la cantidad y calidad de éstos son suficientes para que el animal viva (en ocasiones muy precariamente), no lo son para su pleno

desarrollo, por lo que es necesario aportar un suplemento en su dieta. Una dieta rica en fosfatos inorgánicos de alta calidad ofrece un contenido adecuado de este nutriente en una forma fácilmente asimilable para el animal (BREF, 2007b).

La mayor parte de los fosfatos usados en esta industria se derivan de la roca de fosfatos, sin embargo, la forma natural de estos compuestos no es adecuada para ser asimilada, por lo que se tienen que transformar químicamente para que lo sean. Durante este proceso, se necesita de un control de parámetros de producción para evitar el deterioro de la molécula de orto fosfato en formas inadecuadas, como el pirofosfato y el meta fosfato y para asegurar un balance adecuado de calcio y fósforo para la nutrición de las especies animales. En Europa se estima una producción anual de 2200 a 2525kton por año de fosfatos dedicados a la alimentación de los animales, que equivalen a 904 a 1037kton de P_2O_5 (BREF, 2007b).

En cuando al proceso utilizado, el que utilizan ácido fosfórico tiene la mayor parte, con 1655 a 1925kton por año, mientras que, el que usa ácido clorhídrico es responsable de 545 a 600kton por año, este último incluye la obtención de fosfatos a partir de huesos. Los fosfatos orgánicos, obtenidos de huesos, siguen un proceso muy similar a los inorgánicos aunque estos procesos oficialmente no se consideran dentro de la industria química, sino dentro de la industria de productos animales (BREF, 2007b).

Los fosfatos utilizados para la alimentación de animales son una gran variedad de especies químicas diferentes (fosfatos de sodio, magnesio, amonio y de combinación), por lo que hablar de todos es impráctico. De toda la gama de fosfatos producidos, muchos de ellos por procesos muy parecidos a los ya descritos, el fosfato ácido de cálcico, producido por dos procesos diferentes, es un producto comúnmente usado para este fin, aunque no tiene una predominancia en el mercado como lo tiene el STPP para detergentes y consumo humano. A continuación se muestra una breve descripción del proceso vía ácido fosfórico y digestión de roca de fosfato. Adicionalmente se hace mención al proceso de obtención a partir de huesos de animales ya que es muy similar al de digestión de roca de fosfato con HCl (BREF, 2007b).

Manufactura del fosfato ácido de calcio ($CaHPO_4$) vía ácido fosfórico

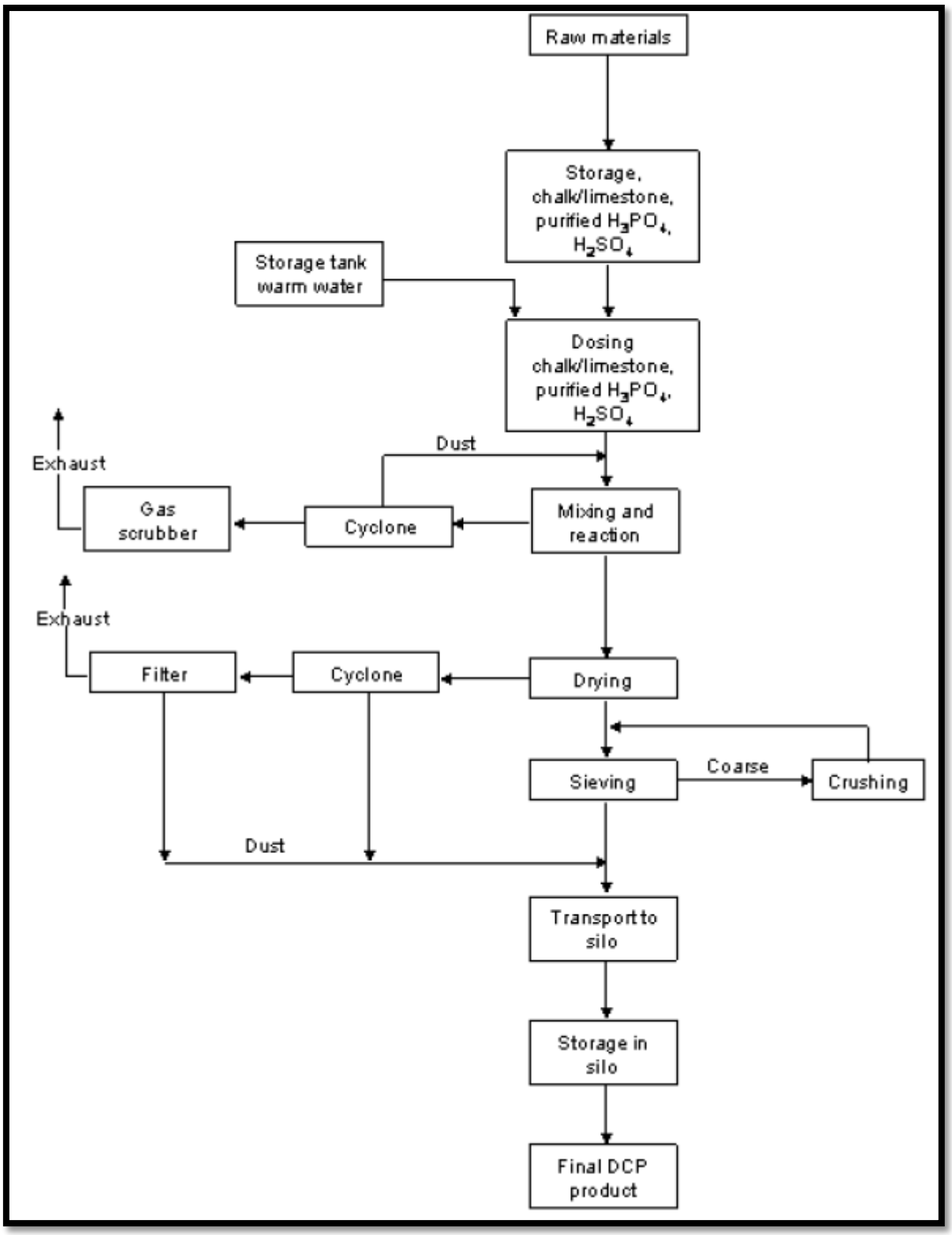


Figura 36. Proceso de síntesis y manufactura del fosfato ácido de calcio ($CaHPO_4$) mediante la vía del ácido fosfórico. Arte tomado de (BREF, 2007b).

Las materias primas llegan generalmente a un almacén, guardando en silos la cal o piedra caliza triturada y en tanques el ácido fosfórico y sulfúrico

El ácido fosfórico purificado (o grado purificado) se hace reaccionar con óxido de calcio (cal viva) o carbonato de calcio bajo condiciones de control estricto para generar el fosfato ácido de calcio. Las siguientes ecuaciones resumen el proceso de síntesis (BREF, 2007b):

$$H_3PO_4 + CaCO_3 \longrightarrow CaHPO_4 + CO_2 + H_2O$$

y/o

$$H_3PO_4 + CaO \longrightarrow CaHPO_4 + H_2O$$

Durante el mezclado y adición de agua caliente se lleva a cabo la reacción química, la lechada producida se envía a un secador que elimina el exceso de agua hasta formar un producto sólido, el cual se envía a un tamiz que separa los gruesos para enviarlos a un molino, cuya corriente de salida se recicla al tamiz. El producto con el tamaño de partícula adecuado, se envía a un silo de almacenamiento que alimenta a la sección de carga a granel o empaque en sacos (BREF, 2007b).

Como control de emisiones se cuenta con ciclones, lavadores de gases y filtros que capturan la mayor parte del producto arrastrado por el aire de secado y lo reciclan al proceso, emitiendo los gases con muy pocas partículas a la atmósfera (BREF, 2007b).

Consumos

Para producir una tonelada de $CaHPO_4$, este proceso consume de 0.41 a 0.49 toneladas de P_2O_5 (contendido en la solución ácido fosfórico purificado), de 0.24 a 0.28 toneladas de calcio (Ca) contenido en su óxido o en su carbonato. De 20 a 120kWh de electricidad, de 0 a 0.028ton de combustóleo, de 0 a 27.1m^3 de gas natural. De 37 a 348kWh de consumo energético total y de 0 a 0.45m^3 de agua (BREF, 2007b).

Manufactura del fosfato ácido de calcio vía roca de fosfato

En esta ruta, se parte de la digestión de la roca de fosfato con ácido clorhídrico bajo condiciones de estricto control, las reacciones químicas representativas de este proceso son las siguientes (BREF, 2007b).

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCl_2$$

El fosfato diácido de calcio se forma y precipita usando piedra caliza ($CaCO_3$) o cal apagada ($Ca(OH)_2$):

$$Ca(H_2PO_4)_2 + CaCO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Ca(HPO_4).2H_2O + CO_2$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Ca(HPO_4).2H_2O$$

Posteriormente la lechada se filtra para eliminar el exceso de agua y se seca hasta formar un sólido.

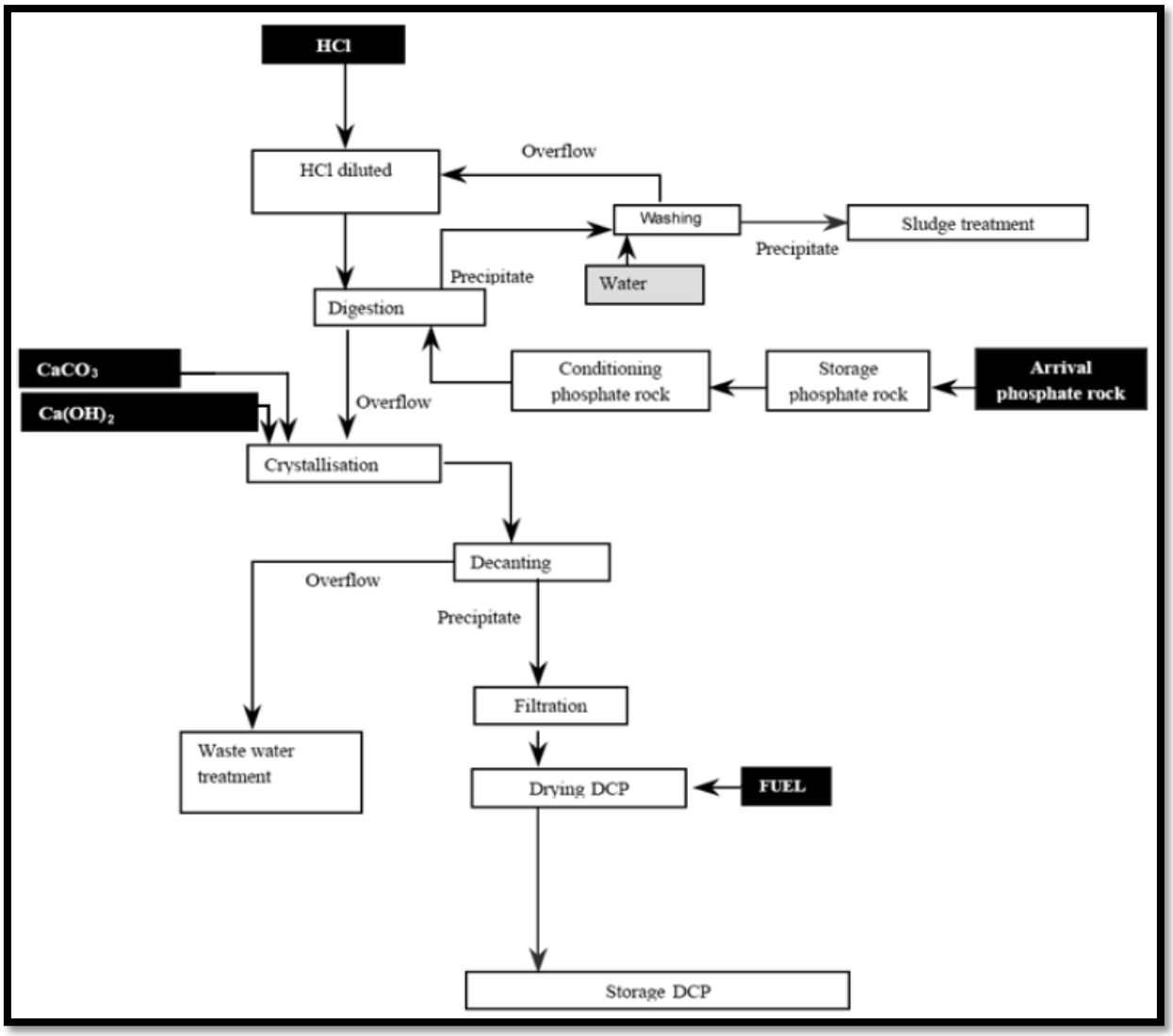


Figura 37. Proceso de síntesis y manufactura del fosfato ácido de calcio ($CaHPO_4$) mediante la vía roca de fosfato. Arte tomado de (BREF, 2007b).

La roca de fosfato se surte por lo general ya triturada a plantas de fosfatos de este tipo, se tamiza y asienta antes de ser digerida con el ácido clorhídrico. Las emisiones de polvo a la atmósfera se reducen con el equipo de control adecuado. El polvo colectado se recicla a la unidad de digestión. La roca de fosfato se digiere usando una solución diluida de HCl en un reactor comúnmente llamado digestor. Los residuos insolubles se separan en espesadores de movimiento central después de ser lavados y filtrados, por lo regular con filtros prensa. Luego estos desechos sólidos son almacenados y dispuestos en un vertedero adecuado (BREF, 2007b).

El sobrenadante de los espesadores (solución de $Ca(H_2PO_4)$) se envía a los cristalizadores. Para impedir problemas de olores, los gases y el aire de la zona de digestión se colecta y trata químicamente antes de emitirse a la atmósfera. En la sección de cristalización, se agrega la piedra caliza o cal apagada para formar y precipitar los cristales del fosfato ácido de calcio. Éstos son separados en espesadores, filtrados al vacío y secados en secadores de tambor. Los gases de salida del secado se tratan en unidades húmedas y secas de remoción de polvos antes de ser emitidos a la atmosfera (BREF, 2007b).

Consumos

Para producir una tonelada de $CaHPO_4$, este proceso consume de 1.3 a 1.5 toneladas de roca de fosfato. De 0.6 a 0.8 toneladas de HCl (al 100%), de 0.125 a 00.29 toneladas de calcio, ya sea contenido en su óxido o en su carbonato. De 51 a 205kWh de energía eléctrica. De 0 a 0.058ton de combustóleo. De 0 a $100m^3$ de gas natural. De 547 a 1145kWh de consumo total de energía y de 19.5 a $33m^3$ de agua (BREF, 2007b).

Manufactura del fosfato ácido de calcio vía huesos

El proceso de producción a partir de huesos es muy similar al anterior, siendo la principal diferencia el uso de huesos en vez de la roca de fosfato. El producto generado se le llama “orgánico” por provenir de huesos aunque químicamente es igual al fosfato ácido de calcio “inorgánico” producido por las dos vías anteriores.

Durante la producción de gelatina, se remueve fosfato tricálcico (o fosfato de calcio) se remueve de los huesos al reaccionar con el HCl bajo condiciones estrictas de control. El fosfato diácido de calcio generado se precipita con piedra caliza ($CaCO_3$) o con cal apagada ($Ca(OH)_2$) formando y precipitando cristales de fosfato diácido de calcio (BREF, 2007b).

La manufactura de otros fosfatos es muy extensa para incluirse. Los procesos para su elaboración son similares a los mostrados. Los fosfatos de amonio se elaboran a partir del ácido fosfórico (grado purificado) y amoniaco, por lo que las plantas que lo elaboran generalmente están integradas a algún proceso de síntesis de éste. El volumen de producción de fosfatos de amonio es relativamente pequeño comparado con los fosfatos descritos en este documento, por ello solo se menciona y por economía de espacio no se detalla (BREF, 2007b).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE FOSFATOS PARA LA ALIMENTACIÓN DE ANIMALES

Las principales emisiones de contaminantes durante la manufactura de fosfato ácido de calcio se resumen en los siguientes recuadros.

Recuadro 32. Principales emisiones al medio ambiente del proceso, vía ácido fosfórico (purificado) para elaborar $CaHPO_4$ (BREF, 2007b).

Emisiones al aire	**Cantidad por tonelada de $CaHPO_4$ producida (a menos que se indique otra unidad)**
Volumen de gases de salida	1950 a 7800m^3
Fluoruros como mg de F en el gas de salida	Abajo del límite de detección
Polvos	0.13 a 25mg por m^3 de gas de salida
Emisiones al agua	
Volumen de aguas de desecho	0 a 0.15m^3
Fósforo en el agua de desecho	0 a 5g
Desechos sólidos	
Naturaleza de los desechos sólidos	Polvos de equipos de control de emisiones
Cantidad de desechos sólidos	0 a 2kg
Destino o formas de reúso	Como fertilizante o disposición como residuo

Se excluye las emisiones de la purificación del ácido fosfórico por no contarse con información al respecto.

Recuadro 33. Principales emisiones al medio ambiente del proceso, vía digestión de roca de fosfato para elaborar $CaHPO_4$ (BREF, 2007b).

Emisiones al aire	**Cantidad por tonelada de $CaHPO_4$ producida (a menos que se indique otra unidad)**
Volumen de gases de salida	2400 a 9000m^3
Fluoruros como mg de F en el gas de salida	Abajo del límite de detección
Polvos	10 a 50mg por m^3 de gas de salida
HCl	10 a 30mg por m^3 de gas de salida
Emisiones al agua	
Volumen de aguas de desecho	20 a 34m^3
Fósforo en el agua de desecho	1 a 8g por m^3 de agua de desecho
Cloruro de calcio en el agua de desecho	30 a 70g por m^3 de agua de desecho
Metales en el agua de desecho	Menos de 1ppm por m^3 de agua de desecho (suma de Cd, As, Pb, Hg, Cr, Cu, Ni, Zn)
Desechos sólidos	
Naturaleza de los desechos sólidos	Insolubles, tortas de filtrado
Cantidad de desechos sólidos	100 a 240kg
Destino o formas de reúso	Para la producción de fertilizantes o almacenamiento controlado

Un detalle que es importante recordar acerca del trabajo con la roca de fosfato, es que puede contener sustancias radioactivas con las que hay que lidiar en los desechos. De forma similar al caso de la elaboración de ácido fosfórico.

Durante la operación de secado se generan gases de combustión, cuya especiación depende principalmente del combustible utilizado. Éstos arrastran una pequeña parte del producto durante la operación aunque la gran mayoría de esta masa se recupera y se recicla al proceso. El combustible más utilizado en estas instalaciones es el gas natural, por ser más limpio, accesible y manejable (BREF, 2007b).

No se cuenta con el detalle de las emisiones del proceso de obtención de $CaHPO_4$ a partir de huesos (no se considera parte de la industria química).

CENIZA DE SODIO (Na_2CO_3)

El carbonato de sodio (Na_2CO_3), también conocido como ceniza de sodio (la ceniza alcalina también incluye al carbonato de potasio) es una materia prima fundamental para la industria del vidrio, detergentes y química en general, tanto que se considera de importancia estratégica en la industria mundial (BREF, 2007b).

Durante muchas décadas, la demanda de carbonato de sodio se ha incrementado a una tasa promedio del 2% anual. De forma general se manufacturan dos grados principales: el ligero y el denso. El carbonato de sodio denso se prefiere en la industria del vidrio y cuando hay que transportar este material a grandes distancias (CEFIC-ESAPA, 2004).

El carbonato de sodio es un producto disponible a nivel mundial a precios competitivos que reflejan principalmente los costos de producción y los de transporte. En el mundo se produce ampliamente, con más de 40 millones de toneladas al año a nivel mundial, la disponibilidad de materias primas, el costo de la energía y relativamente reciente, el impacto ambiental de la producción son las variables fundamentales que afectan a esta industria (CEFIC-ESAPA, 2004).

Desde los años 1920, se han descubierto la mayoría de los depósitos importantes de minerales ricos en carbonato o bicarbonato de sodio. Se estima que los mayores depósitos de estos minerales (trona), presentes en Wyoming, Estados Unidos, pueden aportar hasta 47,000 millones de toneladas, cubriendo la demanda de esta sal en los Estados Unidos por décadas, sin embargo, la pureza y locación de estos depósitos, así como las condiciones de minado limitan su aprovechamiento (CEFIC-ESAPA, 2004).

Puesto que estos depósitos de minerales no están disponibles para todo el mundo, en otros lugares, se ha tenido que recurrir a otras alternativas para cubrir la demanda, en Europa el proceso “Solvay” es el que produce prácticamente todo el carbonato de sodio, este proceso utiliza las materias primas disponibles en muchos países europeos como son la sal, piedra caliza y coque junto con amoniaco para operar (CEFIC-ESAPA, 2004).

El proceso “Solvay”, también conocido como de “amoniaco/sodio”, fue desarrollado en el siglo XIX hace más de 140 años y las primeras plantas fueron construidas y operadas en seguida. Instalaciones de ese tiempo han sido ampliadas y mejoradas a partir de diversas mejoras tecnológicas para cubrir la demanda de cada momento. En Europa actualmente se tiene una capacidad de producción de 15 millones de toneladas por año, de las cuales 7.7 millones de toneladas se producen en la Unión Europea (EU-25). Además de Europa, el proceso Solvay también es el predominante en así, seguido de otros desarrollos hechos para condiciones particulares, por

ejemplo, el proceso basado en sal sólida, la coproducción de NH_4Cl y carbonato de sodio (BREF, 2007b).

PROCESOS USADOS PARA PRODUCIR CARBONATO DE SODIO

Como ya se ha mencionado, existen diferentes procesos industriales para obtener carbonato de sodio, dependiendo principalmente de las materias primas disponibles en diferentes lugares. A continuación se hará mención de los principales procesos existentes.

Proceso "Solvay"

Utiliza sal común (NaCl) y piedra caliza (rica en $CaCO_3$) como materias primas. El amoniaco, también usado en el proceso, es prácticamente regenerado y reciclado íntegramente al proceso. La principal ventaja de este proceso es que las materias primas que utiliza son relativamente fáciles de obtener en todos lados y con un grado de pureza relativamente alto (depende de las condiciones locales), lo que permite operar cerca del lugar de extracción y cerca de los lugares de consumo o demanda (BREF, 2007b).

Los productos obtenidos son el ligero, con una densidad de vaciado de cerca de 500kg/m^3, que se usa mucho en el mercado de detergentes y ciertos intermediarios químicos. El producto ligero se transforma por re cristalización primeramente en carbonato de sodio monohidratado y finalmente en el producto denso después de deshidratarse. El producto denso tiene una densidad de vaciado cercana a 1000kg/m^3 y se utiliza en la industria del vidrio. Este último también se puede obtener por compactación (BREF, 2007b).

Algunas modificaciones al proceso se ha hecho a lo largo del tiempo para hacerlo más eficiente, las principales son:

1. El proceso dual que permite coproducir cloruro de amonio en cantidades casi equitativas, éste se utiliza como fertilizante en el cultivo del arroz. Varias plantas en el mundo utilizan este proceso, la mayor parte de ellas en China.
2. El proceso "Akso" o de "cal seca", que usa cal seca en lugar cal apagada (milk of lime, $Ca(OH)_2$) para recuperar amoniaco.

Proceso "trona"

Los minerales de "trona" que consisten en un sesquicarbonato ($Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$) impuro, se localizan en depósitos subterráneos en diversas partes del mundo, principalmente en los Estados Unidos de América, Mongolia y China o en lagos secos, como los que hay en California, Kenya, Botwana entre otros (USEPA, 1993r).

El proceso de minerales subterráneos incluye las siguientes etapas (BREF, 2007b):

1. Minado mecánico, generalmente mediante cuartos y pilares o de pared,
2. Calcinación de los minerales para producir carbonato de sodio impuro,
3. Purificación de las cenizas producidas mediante disolución, sedimentación y filtrado,
4. Espesado del licor mediante evaporadores, formando cristales de carbonato de sodio monohidratado,
5. Concentración de la lechada en centrífugas antes del secado para obtener Carbonato de calcio (producto denso).

El proceso que trata con depósitos de trona de lagos secos, obtenidos mediante minería de solución o hidro minería (se obtiene una solución rica en la sal) es el siguiente (BREF, 2007b):

1. Disolución del mineral en pozos,
2. Carbonatación de la solución para precipitar bicarbonato de sodio,
3. Filtración de la lechada,
4. Calcinación del bicarbonato para obtener carbonato de sodio monohidratado (producto ligero), reciclando el CO_2 a la unidad de carbonatación,
5. Transformación del producto ligero en el denso mediante la formación del monohidrato del carbonato de calcio y su posterior deshidratación,
6. Reposición del CO_2 mediante la combustión del gas de cola enriquecido.

Proceso “Nahcolite”

La “Nahcolita” Es un mineral de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) impuro, que se encuentra principalmente en Colorado USA, una planta de carbonato de sodio se instaló en el año 2000 por lo que se cuenta con poca experiencia práctica de este proceso. El proceso es el siguiente (BREF, 2007b):

1. Se obtiene una solución rica en el minera (o sal), mediante pozos, con inyección de licor madre caliente que regresa a la superficie,
2. Des carbonatación de la solución mediante calentamiento,
3. Asentado y filtrado de la solución descarbonatada,
4. Espesamiento en evaporadores para precipitar el carbonato de sodio monohidratado,
5. La lechada se concentra por centrifugación y luego los cristales se deshidratan para obtener carbonato de sodio,
6. El licor madre que queda se recicla a la etapa de minado.

Proceso “Nepheline syenite”

Es un proceso que se basa en la mezcla de minerales, permitiendo producir alúmina, cemento y carbonato de sodio. Todavía se usa en Rusia, cuyas plantas están principalmente en Siberia (BREF, 2007b).

Carbonatación de sosa caústica

Una pequeña parte de la producción proviene de la carbonatación de la sosa. Este proceso genera una solución que es tratada en forma similar a la descrita anteriormente. De forma alterna, cuando la sosa se obtiene en procesos de diafragma (ver industria del cloro-álcalis), esta contiene cantidades importantes de cloruro de sodio lo que la hace apta para el proceso usarse en el proceso solvay o en el de purificación de la salmuera (BREF, 2007b).

Como subproducto de la producción de caprolactama

El carbonato de calcio se puede obtener como coproducto de la caprolactama. Mediante el tratamiento de los efluentes de varias partes del proceso, cargados de sales orgánicas y ácidos carboxílicos para convertirlos en carbonato de sodio, el cual se obtiene como sal fundida y como ceniza. Éste se disuelve, purifica cristaliza y deshidrata para obtener un producto rentable.

PRINCIPALES APLICACIONES Y USOS DEL CARBONATO DE SODIO

El carbonato de sodio es una sal de amplio uso hoy en día en diferentes ramas industriales, las principales son las siguientes:

Industria del vidrio

Se usa en la manufactura de vidrio plano y hueco. Sirve para modificar la red cristalina y como fundente y agente de flujo, disminuyendo el punto de fusión de la mezcla y por lo tanto, el consumo de energía (BREF, 2007b).

Industria de detergentes

Se usa en grandes cantidades para preparar productos domésticos como jabones, polvos de limpieza y eliminación de olores, en diferentes proporciones. Esta sal funciona principalmente como ablandadora del agua y para darle cuerpo al producto (BREF, 2007b).

Industria siderúrgica

Se utiliza principalmente como agente de eliminación de contaminantes como el azufre, fósforo y nitrógeno. También puede servir como fundente (BREF, 2007b).

Industria de metales no ferrosos

Se usa para el procesado de menas de uranio, calcinación de mena de cromo, en el reciclado de baterías de plomo así como el de Zn y Al (BREF, 2007b).

Industria química

Se usa en una gran variedad de reacciones químicas para producir componentes orgánicos e inorgánicos que tienen una gran cantidad de aplicaciones, los principales son los siguientes:

El **bicarbonato de sodio refinado** se usa ente otros muchos para: Alimentación de animales, como aditivo de volumen en la industria del papel, en la elaboración de espumas de plástico, tratamiento de aguas, tratamiento de cuero, tratamiento de gases de desecho (especialmente en incineradores), detergentes y productos de limpieza, como fluidizante, polvo contra incendio, productos alimenticios para el ser humano (polvo para hornear, bebidas efervescentes, pasta dental etc.), aplicaciones farmacéuticas, hemodiálisis etc. El **sesquicarbonato de sodio**, se usa como sal de baño y como ablandador de agua. **Carbonato de sodio (químicamente puro)** Se usa ampliamente en la industria farmacéutica, cosmética, de alimentos y de químicos "finos". El **percarbonato de sodio** se usa como agente blanqueador en telas y en polvos detergentes de uso doméstico, así como en cosméticos. Otros químicos inorgánicos como los **fosfatos, silicatos, sulfitos y bicromatos de sodio** que a su vez tienen muchas más aplicaciones (BREF, 2007b).

Otras aplicaciones

Además de los usos de los sectores mencionados anteriormente, el carbonato de sodio también tiene aplicaciones en la producción de fertilizantes sintéticos, producción de bentonitas de sodio o bentonitas activadas, en la elaboración de colorantes, en la industria petroquímica, en la manufactura de grasas, pegamentos, gelatinas entre muchas otras (BREF, 2007b).

PROCESO "SOLVAY"

Este proceso se puede visualizar partiendo de la base química teórica que se expresa, de forma general en una ecuación química que involucra las dos materias primas principales que son el carbonato de calcio y el cloruro de sodio (BREF, 2007b):

$$2\mathrm{NaCl} + \mathrm{CaCO_3} \longrightarrow \mathrm{Na_2CO_3} + \mathrm{CaCl_2}$$

En la práctica, esta vía directa no es posible y necesita de la participación de otras sustancias y una serie de etapas de proceso para obtener el producto deseado (BREF, 2007b).

Las primeras reacciones ocurren en una solución concentrada de sal (salmuera). Primero ocurre la absorción de amoniaco (1), y luego, la salmuera amoniacada reacciona con el dióxido de carbono para formar una serie de intermediarios: carbonato de amonio (2), luego bicarbonato de amonio (3), continuando con la inyección de CO_2 y el enfriado de la solución, precipitación del bicarbonato de sodio y formación del cloruro de amonio (4). Las reacciones de los pasos anteriores son las siguientes (BREF, 2007b):

(1) $NaCl + H_2O + NH_3 \longleftrightarrow NaCl + NH_4OH$
(2) $2NH_4OH + CO_2 \longleftrightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$
(3) $(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longleftrightarrow 2NH_4HCO_3$
(4) $2NH_4HCO_3 + 2NaCl \longleftrightarrow 2NaHCO_{3(s)} + 2NH_4Cl$

Los cristales de bicarbonato de sodio se separan del licor madre mediante filtración, luego, el bicarbonato de sodio se descompone térmicamente en carbonato de sodio, agua y dióxido de carbono (5) (BREF, 2007b):

(5) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$

El CO_2 es recuperado y usado para la reacción de carbonatación. El licor madre se trata para recuperar el amoniaco. El filtrado de cloruro de amonio (4), se hace reaccionar con álcali, generalmente hidróxido de calcio (cal apagada) o carbonato de calcio (6), seguido de lavado con vapor para recuperar el amoniaco gaseoso (BREF, 2007b):

(6) $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_{3(g)} + 2H_2O$

El amoniaco se recicla a la etapa de absorción (1). El CO_2 y el $Ca(OH)_2$ se generan durante la calcinación del carbonato de calcio (7), seguidos de la hidratación del óxido de calcio (8) (BREF, 2007b):

(7) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_{2(g)}$
(8) $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$

La salmuera (NaCl en solución concentrada) tiene que ser tratada antes de ser usada en el proceso, con el fin de eliminar impurezas de calcio y magnesio. De no ser así, estos iones pueden reaccionar con el álcali y el dióxido de carbono produciendo sales insolubles que pueden ocasionar problemas en el equipo. Las reacciones de eliminación de calcio y magnesio de la salmuera son las siguientes (BREF, 2007b):

(9) $Ca^{+2} + CO_3^{-2} \longrightarrow CaCO_{3(s)}$
(10) $Mg^{+2} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_{2(s)}$

El carbonato de sodio formado (ecuación 5) es el producto conocido como “ligero” (ceniza de sodio ligera) porque su densidad al momento del vaciado es de aproximadamente 0.5ton/m^3. Una operación subsecuente, conocida como “densificación” permite doblar la densidad del producto, mediante la formación del monohidrato correspondiente (11), cristalizándolo y luego deshidratándolo (12) o por compactación mecánica (poco frecuente), el producto final es conocido como “carbonato de sodio denso” o como “producto denso” (BREF, 2007b):

(11) $Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Na_2CO_3.H_2O$
(12) $Na_2CO_3.H_2O \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O_{(g)}$

Etapas del proceso

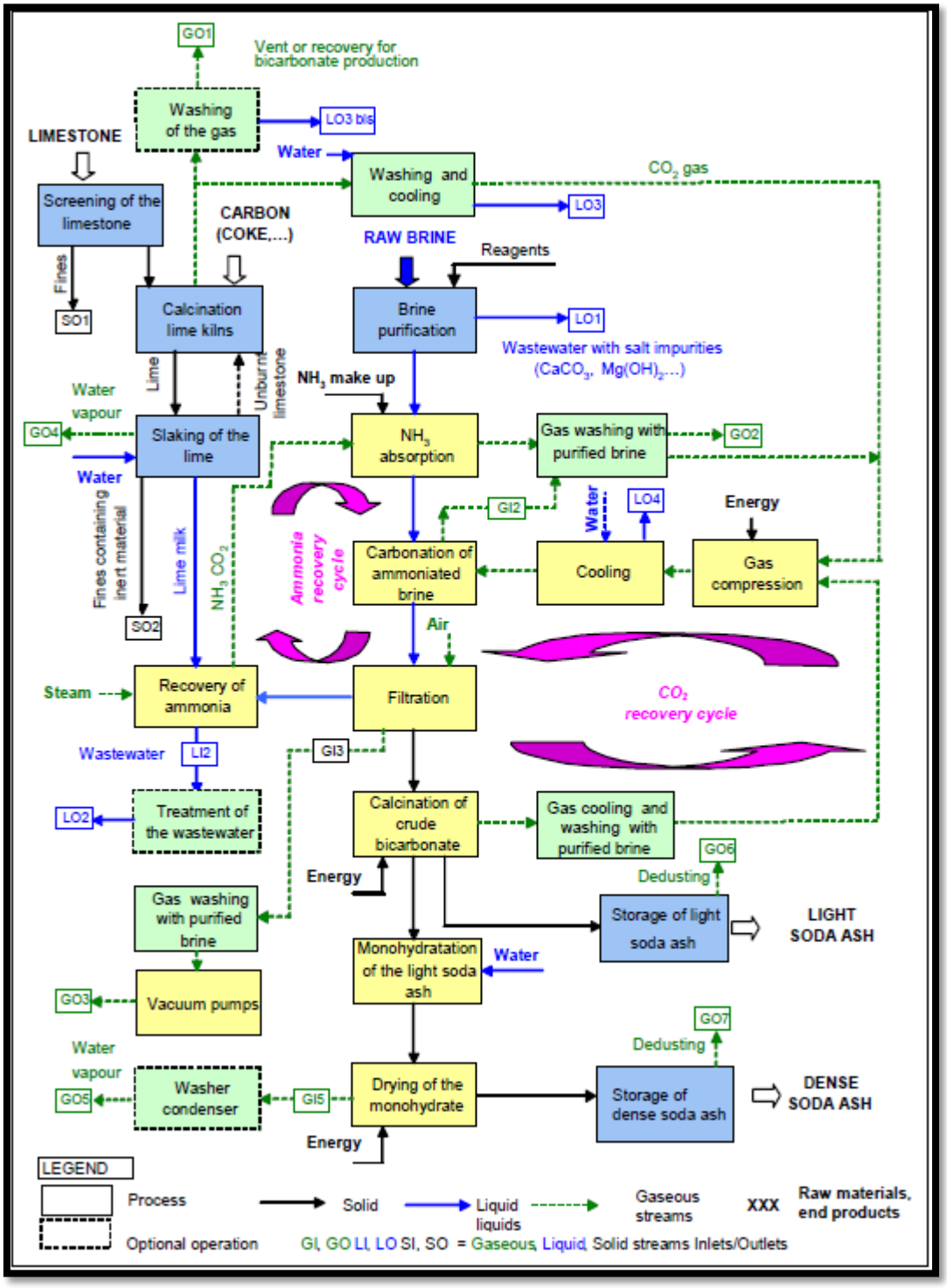


Figura 38. Etapas del proceso “Solvay” para la producción de carbonato de sodio, arte de (BREF, 2007b) con información de (CEFIC-ESAPA, 2004).

Las transformaciones químicas ocurridas en el proceso y descritas previamente en este documento, se relacionan con las áreas de trabajo mostradas en la figura anterior de la siguiente forma (BREF, 2007b).

Recuadro 34. Relación entre las áreas de proceso, operaciones llevadas a cabo y con las reacciones químicas principales ocurridas en el proceso Solvay

Área del proceso	**Operación llevada a cabo**	**Reacciones químicas principales ocurridas**
Purificación de la salmuera	Preparación de la salmuera	9 y 10
Kilns de cal y apagador (disolvedor)	Calcinación de la piedra caliza y apagado de la cal	7 y 8
Absorción	Absorción química del amoniaco	1
Columnas (torres decarbonatación)	Precipitación del bicarbonato de sodio	2, 3 y 4
Filtración	Separación de los cristales de bicarbonato de sodio del licor madre	
Calcinación	Descomposición del bicarbonato de sodio para formar el carbonato de sodio	5
Destilación	Recuperación de amoniaco	6
Densificación	Producción de carbonato de sodio “denso”	11 y 12

Recuadro 35. Principales corrientes de salida del proceso Solvey, (CEFIC-ESAPA, 2004)

Corriente	**Descripción**
LO1	Agua de desecho de la purificación de la salmuera
LI2 (LO2)	Agua de desecho de la destilación (después de tratamiento opcional)
LO3 y LO3bis	Agua de desecho del lavado/enfriamiento de los gases de salida del horno de cal
LO4	Agua del enfriamiento de compresión de gases
GO1	Gas de venteo del horno de cal, no usado para la carbonatación
GO2	Gas de venteo de las columnas de lavado, no reciclado para carbonatación
GO3	Aire de la filtración del bicarbonato, después del lavado
GO4	Gas de desecho del apagado de cal
GO5	Vapor de agua de la deshidratación del monohidrato de carbonato de sodio
GO6	Aire del desempolvado del producto ligero
GO7	Aire del desempolvado del producto denso
SO1	Sólidos de desecho del tamizado de la piedra caliza, antes de entrar al horno
SO2	Sólidos de desecho del tamizado de la cal apagada

Los consumos de este proceso se resumen en el siguiente recuadro.

Recuadro 36. Principales consumos del proceso Solvay para obtener carbonato de sodio

Materia prima principal	**Kg/ton de carbonato de sodio**
Piedra caliza	1050 a 1600 (entrada al horno), 1090 a 1820 (entrada a planta)
Salmuera bruta	NaCl (1530 a 1800) + agua (4500 a 5200)
Amoniaco de reposición	0.8 a 2.1 Contando emisiones fugitivas de válvulas, bridas y otras fuentes
Agua	**m^3/ton de carbonato de sodio**

Materia prima principal	Kg/ton de carbonato de sodio
de proceso	2.5 a 3.6
de enfriamiento	50 a 100
Energía	**GJ/ton de carbonato de sodio**
Energía para el horno de cal (combustible)	2.2 a 2.8
Energía para proceso (electricidad y combustibles para energía mecánica y térmica)	7.5 a 10.8 de combustibles 0.18 a 0.47 de electricidad

Nota: No se incluyen los consumos de la extracción y transporte de la piedra caliza y la salmuera (o sal, según sea el caso), así como la generación de energía eléctrica y sistemas de enfriamiento propios de las materias primas anteriores.

COPRODUCTOS IMPORTANTES

El proceso Solvay permite obtener tres coproductos de valor en la industria, estos son el cloruro de calcio ($CaCl_2$), el bicarbonato de sodio refinado ($NaHCO_3$) y el cloruro de amonio, (NH_4Cl) (BREF, 2007b).

El **cloruro de calcio** se puede producir dentro del complejo de carbonato de sodio o vía otros procesos, partiendo de diferentes materias primas, el que se ha mostrado en este documento proviene de la sección de recuperación de amoniaco partiendo del cloruro de amonio (BREF, 2007b).

El **cloruro de amonio** se genera al precipitar el bicarbonato de sodio crudo, intermediario para producir carbonato de sodio, este compuesto se puede recuperar y purificar para usarse, principalmente como fertilizante en el cultivo de inundación de arroz o puede llevarse a una etapa de recuperación de amoniaco, generando cloruro de calcio. La relación entre la cantidad de cada subproducto se determina por la demanda, usualmente una planta que produce uno no produce el otro (BREF, 2007b).

El **bicarbonato de sodio refinado**, se elabora en instalaciones exclusivas mediante una solución de carbonato de sodio, que contiene una pequeñísima porción de bicarbonato de sodio. En instalaciones integradas (Na_2CO_3 y $NaHCO_3$) puede hacerse de dos formas. La primera consiste en hacer la disolución en agua, igual que en las plantas no integradas. La segunda, consiste en tomar la solución cruda de bicarbonato de sodio proveniente de la etapa de filtrado del proceso solvay (después de la precipitación con cloruro de sodio, reacción 4) y descomponer el bicarbonato térmicamente para generar la solución de carbonato de sodio y CO_2 como se ve en la siguiente reacción (BREF, 2007b):

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

El CO_2 producido se recupera para reciclarlo totalmente en el proceso. La solución de carbonato de sodio preparada (de cualquiera de las dos formas) se envía a una torre de carbonatación donde se sopla CO_2 hasta la precipitación de cristales de bicarbonato. La formación de la solución de carbonato de sodio por disolución o descomposición térmica del licor filtrado antes mencionado y la posterior formación y cristalización de bicarbonato de sodio garantizan la pureza del producto, necesaria

para las aplicaciones de grado alimenticio (y otras en algunos casos) que demandan los consumidores del producto (BREF, 2007b).

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3$$

El bicarbonato se separa del licor madre mediante filtración y/o centrifugación. El licor madre se recicla corriente arriba para la preparación de la solución de carbonato de sodio. La purga del ciclo de reciclaje se puede usar como fuente de carbonato (por ejemplo para la purificación de la salmuera en la planta). La torta de bicarbonato obtenida se seca, generalmente usando gas caliente, se tamiza, etiqueta, almacena y vende por bolsas o a granel. La siguiente figura muestra la manufactura de bicarbonato de sodio refinado (BREF, 2007b).

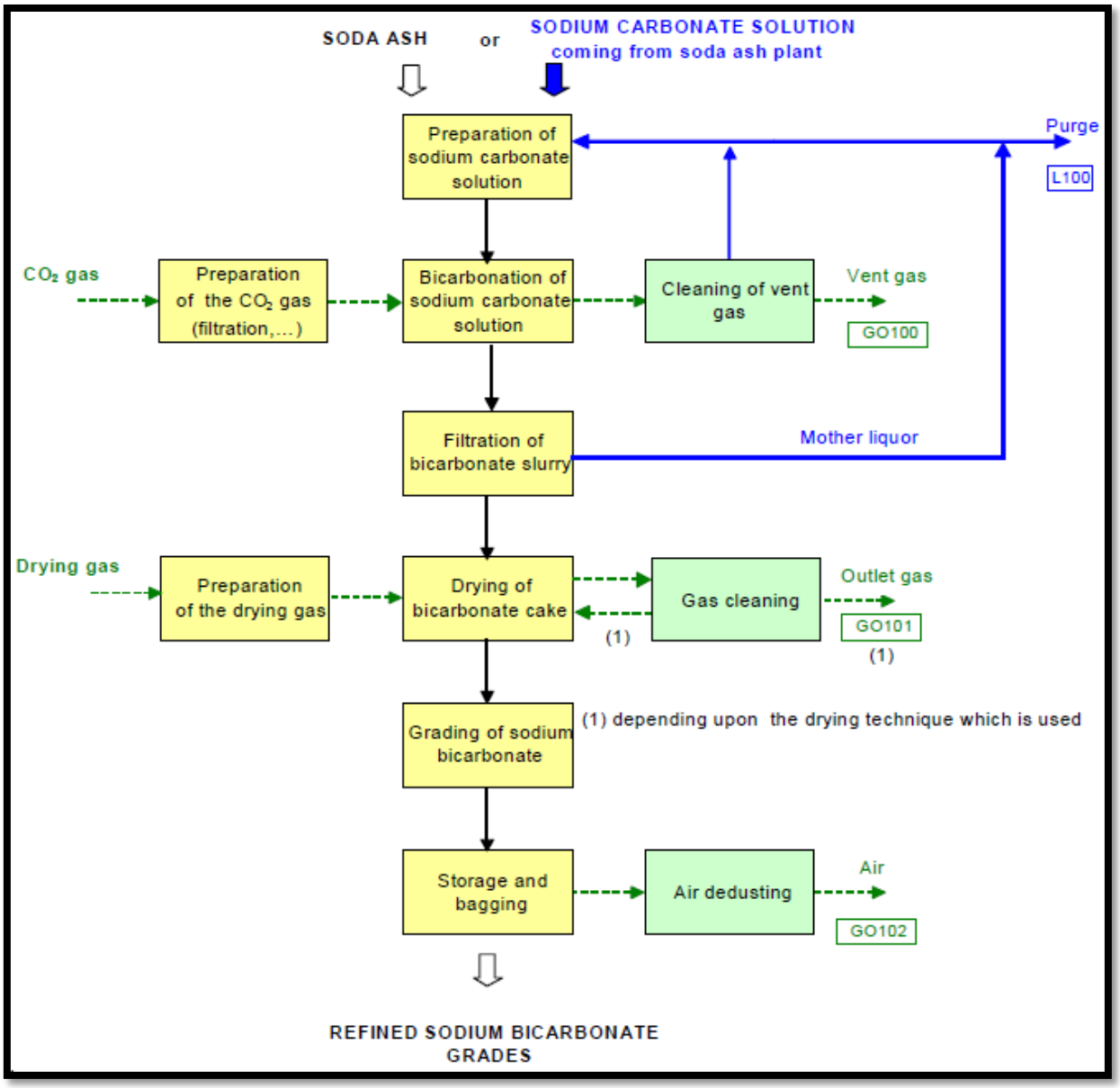


Figura 39. Etapas del proceso para la producción de bicarbonato de sodio, con o sin integración a una planta de producción de carbonato de sodio. Arte de (BREF, 2007b) con información de (CEFIC-ESAPA, 2004)

Integración con la planta de carbonato de sodio

Las plantas de bicarbonato de sodio refinado típicamente están integradas con las de carbonato de sodio. En Europa (EU-25) esto es lo común ya que de 14 plantas de carbonato de sodio, 10 producen también bicarbonato de sodio. Sin embargo, la capacidad de producción de bicarbonato respecto al total de producción de la planta (Na_2CO_3 + $NaHCO_3$) es de 3 a 4% en las de menor producción relativa hasta de un 17% en las de mayor producción.

Se necesitan aproximadamente 0.7ton de carbonato de sodio y hasta 1.1ton de gas (40% de CO_2) para producir una tonelada de bicarbonato de sodio refinado. En promedio alrededor de 550kg de CO_2 (al 100%) se utiliza para la producción de una tonelada de $NaHCO_3$, 260kg se "atrapan" en el producto y 290kg acaban en la atmósfera. Los impactos ambientales de la producción de bicarbonato de sodio se detallan como complemento de los correspondientes a la producción de carbonato de sodio (CEFIC-ESAPA, 2004).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN DE CARBONATO DE SODIO

Las emisiones al medio ambiente producidas por esta industria, particularmente por el proceso Solvay, son las siguientes:

Emisiones al aire

Polvos

El polvo emitido de la producción de carbonato de sodio es relativamente poco, proveniente de las siguientes fuentes (BREF, 2007b):

1. Manejo de materias primas como el coque y la piedra caliza, como fuentes difusas.
2. Combustión de la piedra caliza en hornos (kilns), pero en cantidades limitadas o durante una operación anormal ya que todos los gases del horno se colectan previamente a la etapa de lavado y enfriado para poderlos usar en la etapa de carbonatación. Los gases en exceso, se pueden lavar antes de descargarse a la atmósfera o usarse en la producción de bicarbonato de sodio.
3. Manejo del carbonato de sodio y densificación del producto ligero (hidratación y deshidratación) para producir carbonato de sodio denso.
4. Durante el manejo de los productos anteriores.

Normalmente se utilizan filtros de bolsas y/o lavadores húmedos para reducir significativamente estas emisiones. Los polvos emitidos son de 0.10 a 0.15kg de polvos por tonelada de carbonato de calcio producido, y para una planta con una

capacidad de 500kton por año, la emisión anual es de 50 a 75ton de polvos (BREF, 2007b).

La composición de los polvos es relativa al material manejado, como: Carbono proveniente del coque, $CaCO_3$, Al_2O_3 y SiO_2 de la piedra caliza, así como otras arenas y arcillas presentes en ella, CaO proveniente de la piedra caliza calcinada, Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ del transporte y manejo de productos (BREF, 2007b).

CO2 y CO

Durante la transformación de $CaCO_3$ en CaO en los hornos de cal (kilns), se genera CO y CO_2 de la combustión del coque y la descomposición de la piedra caliza. El proceso Solvay necesita un exceso de CO_2 respecto al estequiométrico para compensar la absorción no ideal de CO_2 en las torres de carbonatación (BREF, 2007b).

Las torres de carbonatación también tienen una salida para los gases que no alcanzaron a reaccionar en el proceso. Este gas es limpiado con salmuera en una torre de lavado para recuperar el amoniaco y posiblemente algo de H_2S si está presente, y para reciclar estos componentes al proceso, mientras el CO_2, CO y otros inertes salen a la atmósfera (Corriente GO2) (BREF, 2007b).

Si la planta cuenta con la instalación apropiada, se puede aprovechar otra porción del CO_2 generado para hacer bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$), el resto del CO_2 se vierte a la atmósfera (Corriente GO1) (BREF, 2007b).

La cantidad de CO_2 venteado a la atmosfera de una planta de carbonato de sodio únicamente va de 200 a 300kg/ton de Na_2CO_3 producido y en algunos casos hasta 400kg/ton de Na_2CO_3, dependiendo de la configuración de la instalación (BREF, 2007b).

El CO es virtualmente inerte a lo largo de todo el proceso. Todo el CO producido se ventea a la atmósfera, ya sea desde los kilns o a través de la torre de carbonatación y lavadores de gases de salida de ésta. La generación de CO esta en el intervalo de 4 a 20kg/ton deNa_2CO_3, según la conversión de CO a CO_2 durante la calcinación de la piedra caliza (BREF, 2007b).

Cuando se libera este gas en la atmósfera, el CO se convierte en CO_2 por un proceso natural, asumiendo que la dispersión de CO y CO_2 es adecuada, no se espera que haya un impacto ambiental adicional (BREF, 2007b).

Óxidos de nitrógeno

Los NOx se producen dentro del kiln por oxidación del nitrógeno contenido en el aire usado en la combustión. Dado que la temperatura dentro del kiln es “moderada” (hasta 1100ºC), la formación de estos óxidos es limitada. Diferentes plantas reportan valores de emisión de estos contaminantes, logrando emisiones de 240 a

290mg/Nm^3 a la salida de la etapa de lavado de gases del kiln y una de ellas tiene valores de menos de 200mg/Nm^3 (BREF, 2007b).

Óxidos de azufre

Los SOx se producen por la oxidación de compuestos que contienen azufre, presentes en la piedra caliza y el coque. La formación de SOx está limitada por el contenido de azufre en los combustibles y en la piedra caliza y por reacciones de auto purificación ocurridas en el kiln. La mayor cantidad de SOx se absorbe antes de llegar al proceso y por tanto, no se emite a la atmósfera (BREF, 2007b).

En algunas plantas se han detectado emisión de 0.0003kg de SO_2 por tonelada de Na_2CO_3 aunque varía mucho según los materiales, combustibles, proceso y locación del muestreo entre otros factores.

Amoniaco

Las fuentes de emisión principales de este compuesto son las etapas de precipitación del bicarbonato y la de filtración (BREF, 2007b):

1. De la precipitación del bicarbonato en las torres de carbonatación después del limpiado en torres de lavado.
2. De la filtración del bicarbonato, después de la limpieza en lavadores de filtro.
3. Otras fuentes difusas de emisión de amoniaco, como filtros, transporte interno de bicarbonato, manejo y procesado del efluente de destilación y de bombas, válvulas, bridas y demás elementos de las líneas que contienen corrientes con este compuesto.

Las emisiones fluctúan y se pueden explicar por el desempeño de las columnas de lavado y parámetros de operación (altura, inyección de vapor, temperatura, etc.) y por perturbaciones o cambios en el licor madre alimentado (flujo y composición).

Sulfuro de hidrógeno

En algunas plantas se adiciona H_2S como inhibidor de la corrosión, en la forma de NaHS (sulfuro ácido de sodio), las fuentes de emisiones son las torres de lavado de gases y la emisión de H_2S típicamente se mantiene a niveles de 5 a 15mg/Nm^3 en el gas de salida (BREF, 2007b).

Emisiones al agua

Las principales fuentes de efluentes líquidos del proceso de producción de Na_2CO_3 son:

1. Agua de desecho de la destilación (después de tratamiento),
2. Agua de desecho de la purificación de la salmuera.

Las aguas de enfriamiento del kiln de los lavadores de los gases de éste, la del ciclo de compresión de CO_2, la de las torres de absorción y destilación y de calcinación, en circuito cerrado o de un solo paso, puede llevar restos de contaminantes, aunque en su volumen puede ser muy grande, su impacto ambiental es relativamente bajo por sus bajas concentraciones. Algunas plantas reciclan parte o casi totalmente estos flujos, permitiendo recuperar también su energía térmica (BREF, 2007b).

Agua de desecho de la destilación

Los flujos y concentraciones de los principales componentes presentes en el liquido de salida de la destilación (corriente LI2) están en el recuadro siguiente, estos contaminantes no necesariamente se emiten al medio ambiente ya que son previos a cualquier forma de tratamiento. Entre los más comunes se tienen partículas suspendidas menores a 1.25mm aunque la distribución del tamaño de partícula depende de la composición y tipo de piedra caliza usada (BREF, 2007b).

El hidróxido y sulfato de calcio, así como otros sulfatos en menor cantidad también están presentes y en ocasiones, compuestos de fósforo. Los metales pesados como Pb, Cd, Cr total o IV, Cu, Ni, Hg provienen de las materias primas, principalmente de la piedra caliza, coque y la sal usada; el proceso por sí mismo no adiciona metales. Dada la naturaleza alcalina de las emisiones de agua, los metales son principalmente insolubles y se incluyen como parte de los sólidos suspendidos, aunque una vez liberados pueden movilizarse (ríos o mares). Según su composición, los sólidos suspendidos se clasifican como no peligrosos aunque por su tamaño, se sedimentan muy lentamente (BREF, 2007b).

Agua de desecho de la purificación de la salmuera

El agua de desecho de la purificación es básicamente la misma salmuera con $CaCO_3$ precipitado en suspensión y $Mg(OH)_2$ en proporciones variables según la naturaleza de la salmuera. Estos sólido (10 a 70kg/ton de Na_2CO_3) pueden tratarse por separado o pueden disponerse junto con el efluente líquido de la unidad de destilación (BREF, 2007b).

Desechos sólidos

Finos de piedra caliza

Después de la trituración, la piedra caliza pasa por un tamiz para remover la fracción fina (hasta 40mm) del producto ya que puede causar taponamientos y una mala distribución del aire de combustión en el horno. Esta operación generalmente se hace en la cantera o en la planta de carbonato de sodio si la piedra es muy quebradiza. La composición de los finos es de 85 a 97% $CaCO_3$ con impurezas de arena y arcilla (como SiO_2 y Al_2O_3) dependiendo de la composición del depósito.

Sólidos eliminados en el apagador

Algunas piedras no quemadas, debido a las imperfecciones de la reacción de conversión en el kiln, van junto con la cal viva hacia el apagador. Este material puede ser separado en el apagador y reciclado al horno (kiln). Algunas de estas rocas, típicamente, las más pequeñas y duras, contienen en sí mismas la mayor parte de las impurezas provenientes de la piedra caliza, por lo que se vuelven sumamente recalcitrantes y son desechadas. En el recuadro siguiente se muestra un resumen de las emisiones principales de la fabricación de carbonato de sodio vía el proceso solvay.

Recuadro 37. Resumen de emisiones al medio ambiente derivados de la producción de carbonato de sodio, del proceso Solvay (BREF, 2007b)

Emisión a la atmósfera	**Kg/ton de carbonato de sodio[1]**
CO2	200 a 400
CO	4 a 20
NH3	0.6 a 1.5 (algunas plantas logran <0.06kg)
NOx	Varia (240 a 290mg/Nm^3 con lavado de gases)
Polvos	Menos de 0.2
Agua (destilación)	**kg/ton de carbonato de sodio**
Líquido claro	9300 a 11800 (8.5 a 10.7m3 por ton de Na_2CO_3)
Cloruros	850 a 1100 (equivalente a 99 a 115kg/m3)
OH^-	9 a 30 (equivalente a 1 a 2.7kg/m3)
Ca^{+2}	340 a 400 (equivalente a 0.1 a 1.2kg/m3)
Na	160 a 220 (equivalente a 39 a 45kg/m3)
Sulfatos	1 a 11 (equivalente a 18 a 25kg/m3)
Nitrógeno amoniacal	0.3 a 2.0 (equivalente a 0.03 a 0.24kg/m3)
Sólidos suspendidos	90 a 700 (equivalente a 11 a 70kg/m3)
Alcalinidad expresada como CaO	7-20-80 (equivalente a 0.7 a 0.9kg/m3)
$CaCO_3$	30-70-110 (equivalente a 3.8 a 11kg/m3)
Metales pesados	Varia
Residuos sólidos	**kg/ton de carbonato de sodio**
Finos de piedra caliza	30 a 300
Sólidos eliminados del apagador	10 a 120

Nota 1: La unidad es Kg/ton de carbonato de sodio a menos que se indique lo contrario.

La USEPA provee de información sobre emisiones de partículas del proceso de trona (modalidades de monohidrato y sesquicarbonato) que es el predominante en los Estados Unidos de América dada la abundancia de minerales de carbonato de sodio que tienen, ésta incluye la etapa de extracción del mineral también. El siguiente recuadro la resume.

Recuadro 38. Emisiones controladas de partículas, provenientes de la producción de carbonato de sodio mediante el proceso que parte de minerales de trona, con la vía del mono hidrato o del sesquicarbonato (USEPA, 1993r)

Proceso	**Emisión filtrable kg/Mg de producto[1]**	**Emisión total kg/Mg de producto[2]**
Minado de mena	0.0016 (C)	Sin dato
Triturado y tamizado de mena	0.0010 (D)	0.0018 (C)
Transporte de mena	0.00008 (E)	0.0001 (E)
Calcinador rotatorio (vía monohidrato)	0.091 (A)	0.12 (B)
Calcinador rotatorio (vía	0.36 (B)	0.36 (C)

Proceso	Emisión filtrable kg/Mg de producto[1]	Emisión total kg/Mg de producto[2]
sesquicarbonato)		
Calcinador de lecho fluidizado (vía sesquicarbonato)	0.021 (C)	Sin dato
Secadores de carbonato de sodio	0.25 (C)	0.25 (D)
Tamizado de carbonato de sodio	0.015 (C)	0.019 (D)
Almacenamiento, carga y descarga de carbonato de sodio	0.0097 (E)	0.013 (E)
	0.0021 (E)	0.0026 (E)

Nota 1: El material filtrable es aquel que se colectó en la sonda y el filtro según el método 5 o método 17 de muestreo de la EPA.
Nota 2: La materia particulada total incluye a la filtrable y la condensada inorgánica.
Nota 3: La letra entre paréntesis indica la calificación de la información como factor de emisión.
Nota 4: Para procesos a temperatura ambiente, toda la materia en partículas puede asumirse como filtrable. Sin embargo, se el método 5 de la USEPA involucra la vaporización de una parte de la muestra debido al calentamiento, la cual recondensa en la parte trasera del tren de muestreo. Por consistencia, la USEPA reporta esta cantidad.
Nota 5: Las emisiones reportadas son con un sistema de control con la eficiencia mencionada.

Recuadro 39. Emisiones no controladas de partículas, provenientes de la producción de carbonato de sodio mediante el proceso que parte de minerales de trona, con la vía del mono hidrato o del sesquicarbonato (USEPA, 1993r)

Proceso	Emisión total kg/Mg de producto[2]	Eficiencia del método de control de emisiones
Minado de mena	1.6 (D)	99.9
Triturado y tamizado de mena	1.7 (E)	99.9
Transporte de mena	0.00008 (E)	99.9
Calcinador rotatorio (vía monohidrato)	90 (B)	99.9
Calcinador rotatorio (vía sesquicarbonato)	36 (D)	99
Calcinador de lecho fluidizado (vía sesquicarbonato)	2.1 (D)	99
Secadores de carbonato de sodio	25 (E)	99
Tamizado de carbonato de sodio	1.5 (E)	99
Almacenamiento, carga y descarga de carbonato de sodio	10 (E)	99.9
	2.6 (E)	99.9

Nota: Las emisiones sin control de partículas totales incluyen el material filtrable y los compuestos condensados orgánicos e inorgánicos. Para procesos que operan a temperaturas significativamente mayores a la temperatura ambiente, se han calculado estos factores aplicando la eficiencia de control nominal (como fue medida) del elemento de control.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN DE BICARBONATO DE SODIO

Puesto que este proceso generalmente está integrado a la planta de carbonato de sodio y el bicarbonato se considera un coproducto (o incluso un derivado, según se vea), esta información es complementaria a la descrita para el carbonato de sodio.

Efluentes gaseosos

El efluente gaseoso de las columnas de bicarbonatación (GO100) contiene CO_2 no convertido dado el equilibrio que se establece en la reacción. Cuando el gas de horno se usa en las columnas de carbonatación. El CO presente en la corriente (esencialmente inerte en el proceso), fluye a través de las columnas y se dispersa al ser venteado a la atmósfera en donde acaba por oxidarse a CO_2, el contenido de CO_2 emitido de las columnas de bicarbonatación es de 130 a 290kg/ton de bicarbonato de sodio, el CO emitido de la misma fuente es de 3 a 25kg/ton de bicarbonato (BREF, 2007b).

Efluentes líquidos

Si la planta de bicarbonato está cerca de la de carbonato de sodio, las purgas del circuito de reciclaje (LO100) se recuperan, en primera instancia en el circuito de purificación de la salmuera, por lo que no se generan descargas de agua de desecho (BREF, 2007b).

DETERGENTES Y JABONES

Un jabón es un tipo particular de detergente en el que se tiene un compuesto orgánico formado por varios carbonos (un ácido graso) con un grupo carboxilato soluble con un ion positivo de sodio o potasio. Actualmente el mercado de barra de jabón es el más grande, usado para limpieza personal. Los detergentes sintéticos remplazaron a los polvos y barras de jabón para el lavado de ropa por el mejor desempeño que tienen ante las aguas duras. Estas contienen de iones de calcio y magnesio que forman compuestos insolubles con los carboxilatos, impidiendo su acción y formando un lodo o residuo. En algunos lugares en donde el agua es suave, se continúa usando jabón en lugar de detergentes sintéticos. Los jabones metálicos son carboxilatos de cadena larga con iones de metales alcalinotérreos o pesados son insolubles en agua pero si en solventes orgánicos, se usan como aditivos en aceites lubricantes, grasas, inhibidores de corrosión y combustibles gelificados, (USEPA, 1993a).

Los detergentes sintéticos comprenden una serie de productos que contienen tensoactivos junto con otra serie de ingredientes. Los polvos de alto desempeño y líquidos para el hogar y lavado comercial representan entre el 60 y 65% del mercado de los Estados Unidos, estimado en 2.6Mg en 1990 (USEPA, 1993a).

A principios de los años 1970 se introdujeron los detergentes líquidos, usando citrato de sodio y silicato de sodio. Estos productos, con el tiempo han mostrado un desempeño mejor y han ido ganando mercado a los polvos lo que ha generado cambios en la industria. La introducción de detergentes en polvo concentrados es otro producto que requirió de ajustes también, retornando las operaciones de secado con rociado que son innecesarias para los detergentes líquidos (USEPA, 1993a).

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE JABÓN

Hasta los años 1940 el jabón se manufacturaba mediante la hidrólisis alcalina de grasas y aceites (saponificación) utilizando sosa cáustica caliente. Después de enfriar la mezcla por varios días se agregaba sal, causando que la mezcla se separara en dos fases o capas, la superior, formada por una nata de jabón (fase orgánica) y la acuosa (con residuos) en la parte inferior. El jabón se bombeaba a un tanque de mezclado cercano conocido como "crutcher" donde se adicionaban otros ingredientes como perfumes y aditivos de volumen. Finalmente el jabón se rolaba en hojuelas, se colaba o moldeaba en barras o se rociaba y secaba para formar polvo (USEPA, 1993a).

El proceso moderno, nacido a finales de los años 1940 consiste en la hidrólisis directa de las grasas con agua a altas temperaturas. Esto permite que los ácidos grasos se fraccionen para luego ser neutralizados para formar el jabón en un proceso continuo. Este proceso tiene un mejor control de la concentración del jabón, permite hacer jabones con cadenas de mayor o menor longitud para propósitos específicos y permite la recuperación de glicerina como subproducto. Después de que el jabón es recuperado, se bombea la "crutcher" y tratado de la misma manera que el proceso tradicional, también conocido como de "tetera". La figura siguiente muestra el proceso industrial actual (USEPA, 1993a).

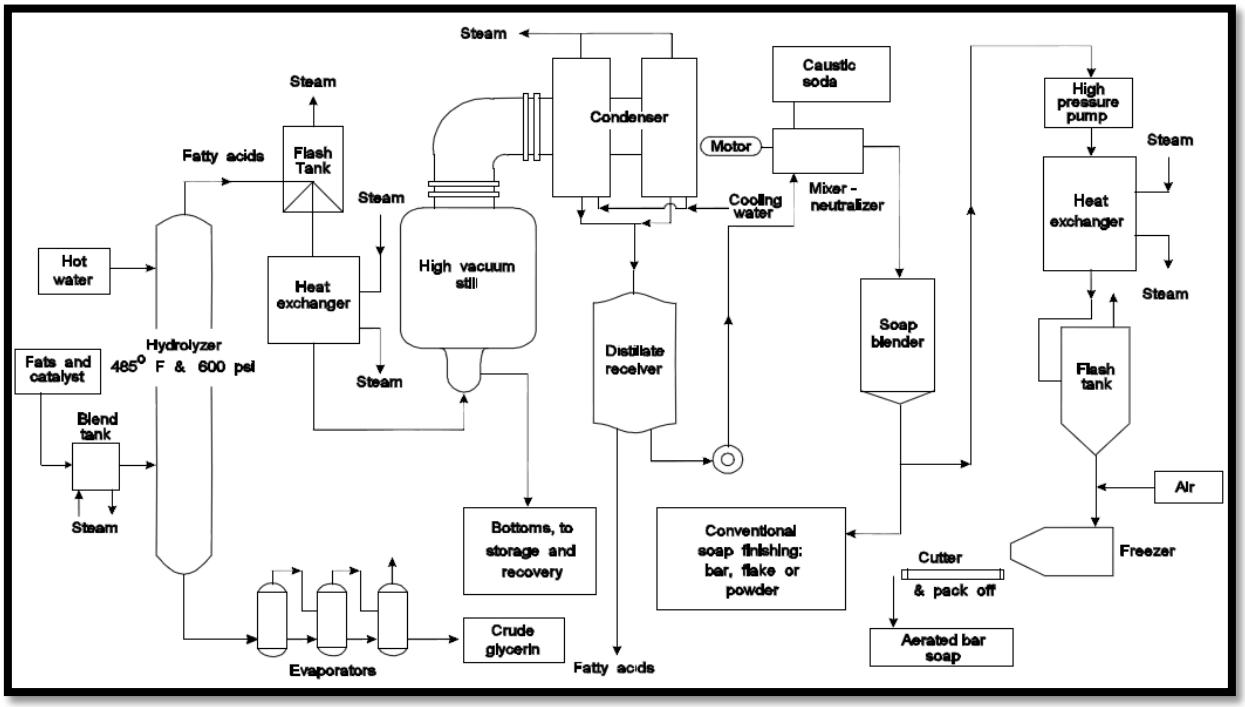


Figura 40. Proceso de manufactura industrial de jabón, realizado mediante la hidrólisis directa de las grasas. Arte tomado de (USEPA, 1993a)

MANUFACTURA DE DETERGENTES SINTÉTICOS

La manufactura de detergentes en polvo se basa en el secado mediante rociado o atomizado y tiene 3 etapas principales: la primera es la preparación de la lechada, la segunda es el espreado o atomizado de éste para evaporar el agua y la tercera es el manejo de los gránulos formados. Los principales componentes de un detergente sintético son los surfactantes (como el dodecilbensulfonato de sodio) que se encargan de remover la mugre y otros materiales no deseados en el sustrato, los aditivos conocidos como “builders” que sirven para mejorar el desempeño del surfactante (como el STPP) y otros aditivos para darle propiedades adicionales al producto, estos pueden comprender sustancias blanqueadoras, abrillantadores ópticos, agentes antiestática, suavizantes de telas, agentes de antideposición y agentes de volumen (USEPA, 1993a).

La formulación de la lechada requiere de un mezclado íntimo de varios líquidos, polvos y materiales granulados. La lechada se hace mezclando todo en el “crutcher”. Algunas plantas premezclan varios ingredientes para garantizar la homogeneidad de la lechada. Todos los ingredientes usados se sintetizan previamente en complejos o plantas de proceso químico (USEPA, 1993a).

Una vez que la lechada está hecha, se bombea en continuo a una torre de secado mediante rociado. La lechada se atomiza al pasar por unas toberas de un solo fluido operadas de 4.1 a 4.9kPa (600 a 100psi) o en toberas de doble fluido operadas de 340 a 690kPa (50 a 100psi). Se usa vapor o aire como fluido atomizante para el último caso. En la torre de secado, las gotas de lechada caen a contracorriente con vapor o aire caliente con una temperatura de 315 a 400ºC. Existen diseños de torres de corriente paralela pero son poco comunes (USEPA, 1993a).

Las torres de secado son cilíndricas con fondo cónico y por lo general tienen de 4 a 7 metros de diámetro y de 12 a 38 metros de alto. Los gránulos de detergente se colectan por la parte de abajo, se enfrían y se transportan mecánicamente o usando aire hacia un mezclador que incorpora ingredientes adicionales sólidos o líquidos. Una vez se hace la mezcla, el producto se empaca o almacena en silos. La figura siguiente resume el proceso antes descrito (USEPA, 1993a).

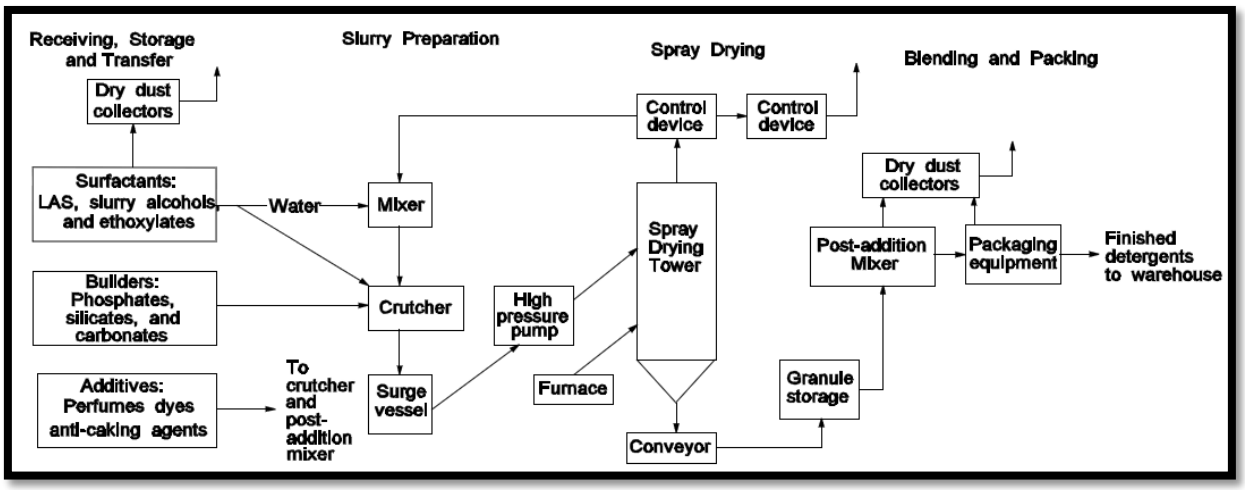


Figura 41. Proceso de manufactura industrial de detergentes sintéticos en polvo. Arte tomado de (USEPA, 1993a)

IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE DETERGENTES Y JABONES

El principal contaminante atmosférico generado durante la manufactura de jabón el olor. El almacenamiento de sales y ácidos es otra fuente de olores al igual que venteos, desfogues de vacío, materias primas, almacenamiento de producto y corrientes líquidas de desecho (USEPA, 1993a).

El control de olores se puede hacer mediante un lavador de vapores generados o incinerándolos. Los olores de la torre de secado (para hacer polvos) se pueden controlar mediante un lavador que utilice una solución ácida (USEPA, 1993a).

Del mezclado, secado y empacado se pueden generar polvos, si se hace jabón en polvo mediante torre de secado se generaran mas polvos que en todas las otras operaciones juntas (USEPA, 1993a).

Si se usa un horno para generar el aire caliente para el secado de los polvos, se generan gases de combustión cuya especiación depende principalmente del combustible usado (USEPA, 1993a).

Para el caso de la manufactura de detergentes la principal fuente de emisiones es la torre de secado, cuyo efluente gaseoso contiene partículas suspendidas de detergente arrastrado y compuestos orgánicos vaporizados en la zona de altas temperaturas de la torre (USEPA, 1993a).

Otras emisiones de partículas se generan durante las operaciones de manejo de polvos, mezclado, transporte, y adición de aditivos a la lechada. El transporte, mezclado y empaque del producto también genera partículas. Si se usa aire de transporte la emisión de partículas finas es mayor. Para controlar la emisión de

partículas se usan filtros de tela, además de que el material recolectado se recicla al proceso (USEPA, 1993a).

Para el control de emisión de partículas en la torre de secado, se usan ciclones secos con una eficiencia del 90%, éstos capturan el producto material que es posteriormente reciclado al proceso y se instalan en serie. Para la zona de preparación de la lechada se instalan lavadores ciclónicos húmedos conectados en paralelo para colectar material y reciclarlo al crutcher (USEPA, 1993a).

Para colectar partículas que escapan al sistema primario de control (antes descrito) se instalan ciclones adicionales, eliminadores de niebla, precipitadores electrostáticos y/o filtros de tela (USEPA, 1993a).

Los COVs liberados en la torre de secado pueden condensarse a la salida y formar pequeñas gotas o en partículas. Los alcoholes parafínicos y amidas pueden formar una pluma visible después de que la formada por agua condensada ha desaparecido. Una forma de combatir estas emisiones es operando adecuadamente la torre y sustituyendo las materias primas que puedan causarla. Otra forma es simplemente bajando el ritmo de producción/operación. El siguiente recuadro muestra información sobre las emisiones de esta industria (USEPA, 1993a).

Recuadro 40. Emisiones de partículas generadas durante la manufactura de detergentes sintéticos en polvo. Con información de (USEPA, 1993a)

Sistema de control usado	**Eficiencia**	**Emisiones de partículas en kg/Mg de producto**
Sin control	No aplica	45
Ciclón	85	7
Ciclón con cámara de rociado	92	3.5
Ciclón con lavador empacado	97	2.5
Ciclón con lavador venturi	97	1.5
Ciclón con lavador húmedo	99	0.544
Ciclón con lavador húmedo y precipitador electrostático	99.9	0.023
Ciclón con lavador empacado y precipitador electrostático	99	0.47
Filtro de tela	99	0.54

GASES INDUSTRIALES

En la industria existen una serie de gases que se utilizan como insumos o materias primas (en algunos casos) en una gran variedad de procesos químicos, operaciones conexas y aplicaciones diversas. Los gases industriales típicos son los siguientes:

1. Acetileno,
2. CO_2,
3. H_2,

4. N_2, O_2, Ar,
5. N_2O.

MANUFACTURA DE ACETILENO

El acetileno (C_2H_2) o etino es un gas incoloro, muy inflamable, más ligero que el aire, con olor a ajo (al menos el grado comercial), anteriormente se usaba como intermediario para la síntesis de otros compuestos, este uso declinó a favor del etileno, propileno y butadieno. Actualmente sirve como materia prima para la síntesis de batanodiol, como gas de alta pureza en equipos de espectrometría de masas y para operaciones de soldadura principalmente. Se produce mediante dos vías totalmente diferentes, la primera es mediante la hidrólisis la hidrólisis del carburo de calcio en base húmeda o seca o a partir de hidrocarburos, mediante la pirólisis de hidrocarburos superiores o la oxidación del gas natural (BREF, 2003).

Proceso de carburo de calcio

En la vía del carburo de calcio, base húmeda, el carburo de calcio se alimenta a un reactor con agua en donde se lleva la reacción que es exotérmica. Parte del agua se evapora y junto con el acetileno pasan a un condensador, en donde se recupera el agua, quedando el acetileno, el cual se purifica (SEMARNAT, 2007).

En la vía del carburo de calcio, base seca, se adiciona agua en una cantidad predeterminada y no en exceso como el caso anterior, (un litro de agua por cada kilogramo de carburo de calcio aproximadamente), lo que produce una corriente de gases (acetileno, vapor de agua etc.) y una torta sólida, con muy poco agua, de cal apagada (hidróxido de calcio), los gases pasan a un condensador y posteriormente a un purificador (SEMARNAT, 2007).

En ambos casos, el acetileno producido se comprime y luego se disuelve en acetona, la cual luego se almacena en cilindros que contienen un medio poroso para ayudar a mantener el producto. Muchas plantas de acetileno a partir de carburo de calcio también producen el carburo de calcio (NPI, 1999).

Proceso de oxidación parcial de hidrocarburos

Para el caso de la vía mediante oxidación parcial de hidrocarburos se precalienta el oxígeno y el hidrocarburo en calentadores usando algún combustible. Los gases calientes se mezclan en un convertidor (un quemador especial) donde se genera una corriente de gases que contiene acetileno (y otros compuestos como H_2, CO, CO_2, inertes e hidrocarburo sin reaccionar) que se envía a una torre de enfriamiento con rocío de agua o aceite. Luego los gases entran a una columna empacada en la que fluye un solvente a contracorriente para absorber el acetileno y otros hidrocarburos, la corriente de fondo, se destila para recuperar el producto y los hidrocarburos no quemados que se reciclan al convertidor. El solvente se envía a un recuperador que elimina de éste impurezas para volverlo a usar. Los gases que salen de la comuna

empacada se envían a un quemador elevado antes de descargarse (SEMARNAT, 2007).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE ACETILENO

Vía carburo de calcio

La producción mediante el carburo de calcio tiene el siguiente impacto ambiental (BREF, 2003).

Aire: Puede haber emisiones de acetileno, amoniaco, sulfuro de hidrógeno y fosfina de la purga del generador de la alimentación del Hopper. Acetileno del venteo de la cama de purificación durante la regeneración. Amoniaco y sulfuro de hidrógeno de la fosas de cal apagada (hidróxido de calcio) (BREF, 2003).

Agua: Glicol del condensador de gas crudo (contribuye a la DQO y DBO). Agua de enfriamiento de acetileno combinada con el glicol del sello de agua del retenedor de gas. Cloruro de calcio arrastrado en el secador. Amoniaco y sulfuro de hidrógeno del lavador de amoniaco usado para purificar el acetaldehído crudo (BREF, 2003).

Desechos sólidos. Carbón y ferro silicatos del generador, resultado de impurezas inertes en el carburo de calcio. Cromo y mercurio de la cama de purificación. Cal apagada (hidróxido de calcio) que puede ser vendida como subproducto (a la industria cementera por ejemplo) (BREF, 2003).

Vía oxidación parcial de hidrocarburos

El impacto ambiental principal son los gases de combustión generados para calentar las corrientes de hidrocarburo y oxígeno (aire generalmente), cuya composición depende principalmente del combustible utilizado. La corriente de gases residuales de reacción, que por lo general incluye CO, CO2, NOx y restos de hidrocarburos no quemados.

Adicionalmente puede haber lodos de la destilación del solvente y residuos del aceite usado. Aceites lubricantes de los equipos de compresión y bombeo.

MANUFACTURA DE CO_2

El CO_2 es un gas no flamable, incoloro e inodoro que se encuentra de forma “natural” en el aire a concentraciones menores a 400ppm. Se utiliza como materia prima para algunos productos (como el Na_2CO_3, $NaHCO_3$, urea etc.), como gas inerte, gas contra incendios, en invernaderos, en soldadura, en procesos de fundición, en vinos y otras bebidas.

Se puede obtener de muchas formas, es un subproducto de reacciones de combustión de combustibles fósiles y materia orgánica (carbonosa), de procesos de fermentación, en la producción de cal, en la producción de fosfato de sodio y recuperado de procesos de producción de otros químicos como el amoniaco y óxido de etileno entre otros. Se le considera como derivado del metano (y otros hidrocarburos) ya que se obtiene para aplicaciones industriales mediante su combustión directa. También existe en pozos de hidrocarburos, disuelto en ellos o como parte del gas natural en pequeñas proporciones. Las fuentes más importantes del CO_2 para uso industrial son (SEMARNAT, 2007):

- Recuperación a partir del gas de síntesis en la producción de amoniaco,
- Recuperación como subproducto en la extracción del gas natural,
- Recuperación a partir de procesos de fermentación,
- Recuperación de pozos naturales.

Si se obtiene a partir de la combustión de hidrocarburos, se genera como coproducto energía eléctrica y/o vapor, la corriente de gases se enfría y luego se lava con agua para purificarlo. Posteriormente se extrae mediante el uso de absorbedores con aminas selectivas a contracorriente. La corriente líquida se envía a un regenerador en donde se obtiene el CO_2 y se recupera la amina para reciclarla al proceso (SEMARNAT, 2007).

Si se obtiene mediante fermentación, la mezcla gaseosa puede contener otros hidrocarburos y agua los cuales se tienen que eliminar. La corriente de gases se somete a una serie de lavadores empacados que utilizan una solución débil de alcohol para retirar el alcohol arrastrado y otras impurezas. Otros compuestos orgánicos presentes se eliminan mediante oxidación con agentes químicos (SEMARNAT, 2007).

La absorción del CO_2 con Na_2CO_3 es una forma de purificar este gas, se genera $NaHCO_3$ que se separa fácilmente y luego el CO_2 se regenera con calor produciendo el Na_2CO_3 de nuevo. Este método es también la forma de obtener Na_2CO_3 purificado, usado en la manufactura de este producto (ceniza de sodio) (BREF, 2003), (NPI, 1999).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE CO_2

Básicamente depende del proceso que se use para producirlo, extraerlo o recuperarlo. Los procesos de producción de algunos químicos como amoniaco, carbonato de sodio y carbonato ácido de sodio ya fueron explicados.

La extracción de hidrocarburos se ve con más detalle en la guía de petróleo y petroquímica.

Los procesos de combustión de hidrocarburos generan gases de combustión que dependen principalmente del hidrocarburo usado, entre ellos está el CO2 que es recuperado y purificado.

MANUFACTURA DE H_2

El hidrógeno gas (H_2), es el elemento más ligero y no tiene olor, color ni sabor, es explosivo inflamable y no tóxico. Se encuentra en pequeñas cantidades en el aire, es muy usado en la industria petroquímica, química y en algunos tratamientos térmicos, como refrigerante en generadores eléctricos y en algunas mezclas para soldar (NPI, 1999).

Se puede obtener a partir del agua por electrólisis y de compuestos orgánicos (carbohidratos), se obtiene mediante varios procesos propios de la industria petroquímica, química y metalúrgica como el reformado con vapor del gas natural, la deshidrogenación de hidrocarburos, separación del gas de coque y alto horno, PSA entre otros (NPI, 1999).

La **electrólisis del agua** necesita de dos electrodos con carga opuesta en donde la molécula de agua se divide en oxígeno, que también es un gas industrial e hidrógeno (NPI, 1999).

El **proceso PSA** (Pressure Swing Adsorption) opera en un ciclo que se repite que incluye un paso fundamental de adsorción, purga y regeneración. La alimentación consistente en hidrocarburos e hidrógeno (obtenida de algún proceso petroquímico generalmente), se hace pasar por lechos adsorbentes que adsorben las impurezas (hidrocarburos), dejando el hidrógeno puro. El proceso continúa hasta que se agota el adsorbedor, (se satura de impurezas). Entonces la alimentación se redirige a otro adsorbedor y el anterior se lleva a regeneración (NPI, 1999).

El proceso de regeneración se realiza con una corriente de vapor que se hace circular para limpiar la cama, esta corriente arrastra las impurezas contenidas generando una corriente de desecho (NPI, 1999).

La **reformación de hidrocarburos** con vapor consiste en una reacción catalítica de una mezcla de vapor con hidrocarburos generalmente ligeros (como el metano) a alta temperatura para formar una mezcla de hidrógeno, CO y CO_2 (SEMARNAT, 2007).

La reacción de reformación es la primera y es muy exotérmica y se favorece a bajas presiones, normalmente se utiliza vapor en exceso, lo que ayuda a completar la reacción (consumir todo el hidrocarburo) y evitar la formación de coque. Se genera CO e hidrógeno. La segunda reacción se lleva a cabo entre el agua y el CO generado para formar CO_2 y más H_2. Es menos exotérmica que la primera y se realiza generalmente en presencia de un catalizador. Ambas reacciones ocurren en un reactor de reformación que trabaja entre 750 y 980ºC. Los gases resultantes son

una mezcla que generalmente tiene una composición de 75% de H_2, 15% de CO_2, 8% de CO y el resto consiste de N_2 e hidrocarburos (SEMARNAT, 2007).

Después del reactor, la corriente de gases se enfría y se lavan con una solución de amina para absorber el CO_2 (que se puede aprovechar también). El efluente de gases se calienta a 315ºC y se llevan a un reactor de metanización que convierte los restos de CO y CO_2 en metano mediante un catalizador metálico e hidrógeno, esta corriente luego se separa (probablemente con un proceso PSA) para reciclar el metano al reformador y aprovechar el H2 remanente (SEMARNAT, 2007).

MANUFACTURA DE, NITRÓGENO, OXÍGENO Y ARGÓN

Estos gases son componentes del aire, encontrándose en una proporción en volumen de 78%, 20% y 1% respectivamente. El oxígeno es un gas incoloro, inodoro, sin sabor y no flamable. Se usa en la industria en procesos de combustión, de oxidación, en mezclas de gas de soldadura para corte de metales, en hornos de templado, como oxidante, en reacciones de formación de gas de síntesis a partir del carbón, gas natural u otros combustibles líquidos. Se utiliza también para producir compuestos oxigenados como aldehídos, cetonas, ésteres, acetileno, ácido nítrico entre otros (SEMARNAT, 2007).

El nitrógeno es un gas incoloro, sin sabor, inodoro e inerte a menos que se encuentre a muy altas temperaturas que es cuando forma nitratos, óxidos de nitrógeno y amoniaco. Se usa como gas inerte en sistemas eléctricos, en la industria petroquímica, en el empaque de alimentos y en menor proporción, como refrigerante. Como ya se mencionó, es materia prima para producir amoniaco, que sirve de base para generar ácido nítrico y otros compuestos nitrados (SEMARNAT, 2007).

Para obtener estos gases industriales a gran escala se utiliza la destilación criogénica del aire. En este proceso, el aire es filtrado, comprimido y enfriado. Después de ser deshidratado para evitar que el agua cause daños en el proceso, el aire entra a una caja fría, que es un intercambiador de calor, que separa el CO_2 y otras impurezas contenidas, que se condensan en este equipo. Luego, la corriente de aire se envía a una torre doble de destilación criogénica que separa el nitrógeno por el domo y el oxigeno por la parte inferior. Si se desea obtener argón, se necesita una columna de destilación adicional para obtener este gas con una pureza adecuada. La integración de energía hace necesarias otras corrientes que hacen el esquema de proceso más eficiente (y más complejo) (SEMARNAT, 2007).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE, NITRÓGENO, OXÍGENO Y ARGÓN

Este proceso, al trabajar con aire y sus componentes, no genera contaminantes propiamente de la corriente principal del proceso. Sin embargo, del sistema de refrigeración puede haber emisiones fugitivas del refrigerante usado que puede ser un hidrocarburo, un CFC, amoniaco o algún otro. La energía para la compresión de

los gases puede significar la generación de gases de combustión que dependerán del combustible usado, si es que se usan combustibles fósiles para generarla.

Los equipos de compresión por lo general utilizan aceites y lubricantes que constituyen residuos peligrosos cuando se desechan.

MANUFACTURA DE ÓXIDO NITROSO (N_2O)

El óxido nitroso (N_2O) es un gas inestable, no tiene color, tiene un olor sutil característico y un sabor dulce, no es tóxico ni irritante, es un gas oxidante y no es inflamable. Se usa como anestésico, en ciertas terapias y en operaciones médicas criogénicas. También se utiliza en menor proporción como propelente y refrigerante en la industria química. Se manufactura mediante la disociación de nitrato de amonio de alta pureza (más del 97%) en solución acuosa con cloruros y ácido nítrico.

Luego, los gases obtenidos se purifican con una solución caústica y dicromato de potasio para eliminar el óxido nítrico que pudo haber formado. El N_2O se comprime y alacena en cilindros.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE ÓXIDO NITROSO (N_2O)

Del calentamiento se generan gases de combustión si este se realiza usando combustibles fósiles, los gases de combustión generados dependen del combustible utilizado. De la reacción de descomposición queda un residuo ácido (HNO_3) que se enfría y se puede reciclar al hacerlo reaccionar con amoniaco para regenerar el nitrato de amonio (NH_4NO_3).

Los residuos de la purificación son alcalinos y pueden llevar restos del dicomato usado.

SÍLICE AMORFO SINTÉTICO (SiO_2)

La sílice amorfa (“silica” en inglés) y otros silicatos se usan en una gran variedad de aplicaciones industriales hoy en día. Dadas su propiedades físico químicas, se usan en resinas sintéticas, plásticos, hules, cosméticos, productos nutricionales y drogas, como agentes anti aglomerantes y de volumen.

La sílice amorfa y otros silicatos se producen industrialmente mediante un proceso húmedo, precipitándolos con ácidos para formar distintos productos (sílice precipitada, gel de sílice, etc.) o mediante hidrólisis a altas temperaturas de clorosilanos (sílice pirogénica) (BREF, 2007b).

Polimorfos de dióxido de silicio y productos de éste

La sílice tiene la característica de ser polimórfica y cada forma tiene características diferentes, representando diferentes riesgos a la salud humana. Es esencial distinguir entre la sílice cristalina y la amorfa, aspecto que se complica distinguir en el caso de las formas amorfas naturales, contrario a las sintéticas que frecuentemente tienen impurezas cristalinas (hasta 65% de cristobalita en el caso de procesarse mediante calcinación). En la siguiente figura se muestra una vista general de las diferentes formas de sílice (BREF, 2007b).

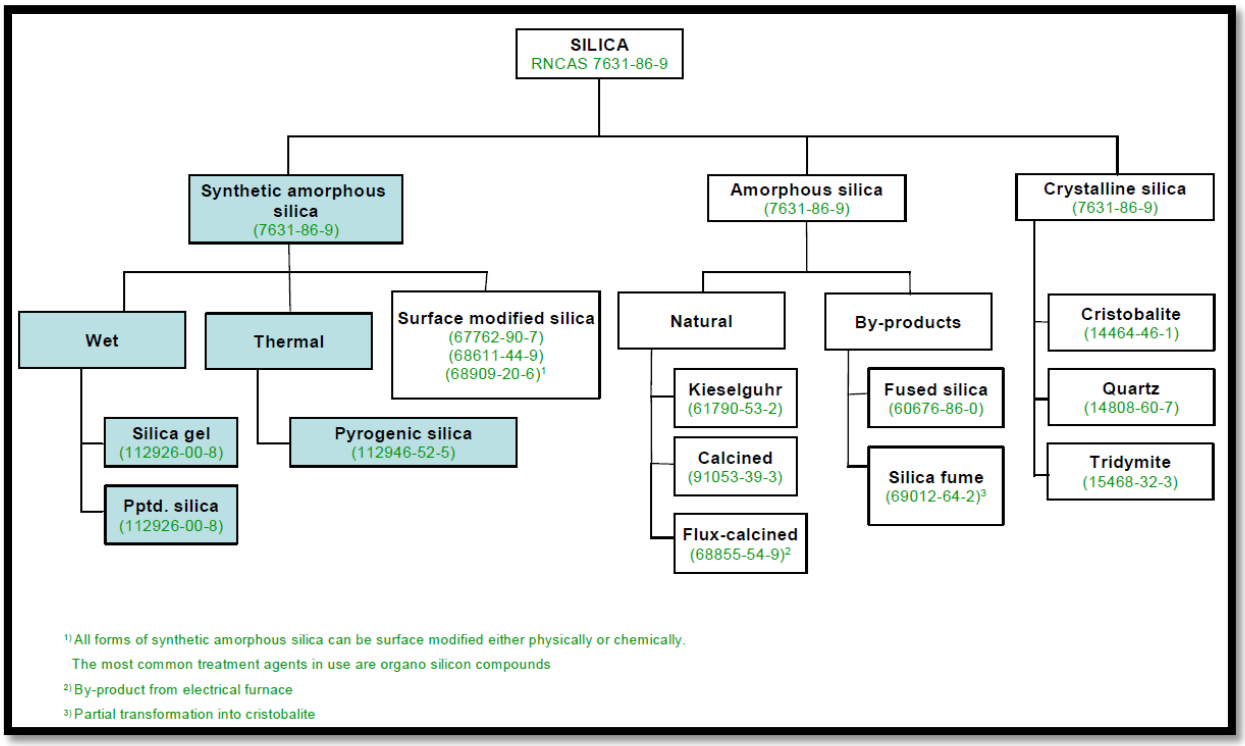


Figura 42. Diferentes formas en las que se puede presentar el dióxido de silicio, arte de (BREF, 2007b), con información de (CEFIC-ASASP, 2002)

Independientemente del origen, forma y proceso de obtención (de ser el caso) el dióxido de silicio tiene un registro RNCAS 7631-86-9. Para más detalle formas más específicas de SiO_2 tienen la siguiente información de identificación (BREF, 2007b).

Sílice amorfa pirogénica, conocida comercialmente como “Aerosil”, “Cab-O-Sil”, HDK, Rheolosil entre otros, con un número de registro del servicio de resúmenes químico (RNCAS por sus siglas en inglés) de 112945-52-5, antes 7631-86-9 (BREF, 2007b).

Sílice amorfa precipitada, conocida comercialmente como “Ultrasil”, “Neosyl”, “tixosil”, “Hi-Sil”, “Perkasil”, con un RNCAS de 112926-00-8, antiguamente 7631-86-9.

Gel de sílice sintético amorfo, conocido con nombres comerciales como “Syloid”, “Sylobloc”, “Gasil”, “Lucilita”, con un RNCAS (BREF, 2007b).

Principales aplicaciones

La sílice amorfa se empezó a comercializar en los años 1950 y actualmente es usada en una gran variedad de aplicaciones industriales. Aquí se incluye un resumen de las más importantes aplicaciones de estos productos tan versátiles.

Productos de consumo. Dada la naturaleza inerte de la sílice amorfa sintética, se utiliza en cosméticos, fármacos y alimentos para humanos. La sílice utilizada en farmacia cumple especificaciones de farmacopeas internacionales. La usada para alimentos humanos cumple los requerimientos determinados por el comité conjunto de expertos en aditivos de alimentos de la OMS y la FAO (BREF, 2007b).

Alimento de animales. Muchos aditivos alimenticios se adicionan en pequeñas cantidades en la forma de vitaminas y mezclas de minerales. Las últimas se elaboran usando sílice sintético amorfo como portador y como agente anti aglomerante, (BREF, 2007b).

Silicones y hules. La sílice amorfa sintética se utiliza como agentes de volumen para elaborar muchos productos de hule y de silicón. Las aplicaciones típicas de estos materiales son en el calzado, bandas transportadoras, sellos entre otros. Una aplicación reciente de estos materiales es en la elaboración de “llantas verdes” o ecológicas, ya que la sílice reduce la resistencia de rolado de la llanta, lo que permite un ahorro de energía, (BREF, 2007b).

Pinturas. Se usa como pigmento en pinturas de emulsión (BREF, 2007b).

Lacas. Se usa como agente de superficie para hacer que el producto, una vez aplicado, forme una superficie plana.

Plásticos. La sílice amorfa sintética se usa como agente anti bloqueo en películas de plásticos, resinas de poliéster y epóxicas para control tixotrópico, proporcionando al producto mejores propiedades mecánicas que permiten un mejor manejo. La sílice precipitada se usa en la elaboración de separadores de polietileno para baterías.

Papel. Pequeñas cantidades de sílice amorfa se añaden a la fibra de celulosa para mejorar su opacidad y hacer el producto más apto para impresión. Esto hace posible producir papel de bajo gramaje con ahorros importantes en materias primas (árboles). También se usa para elaborar papeles especiales recubiertos para impresión de chorro de tinta, copiado entre otros.

En la figura siguiente se muestran esquemas sobre el uso y consumo de productos de sílice en Europa Occidental (BREF, 2007b).

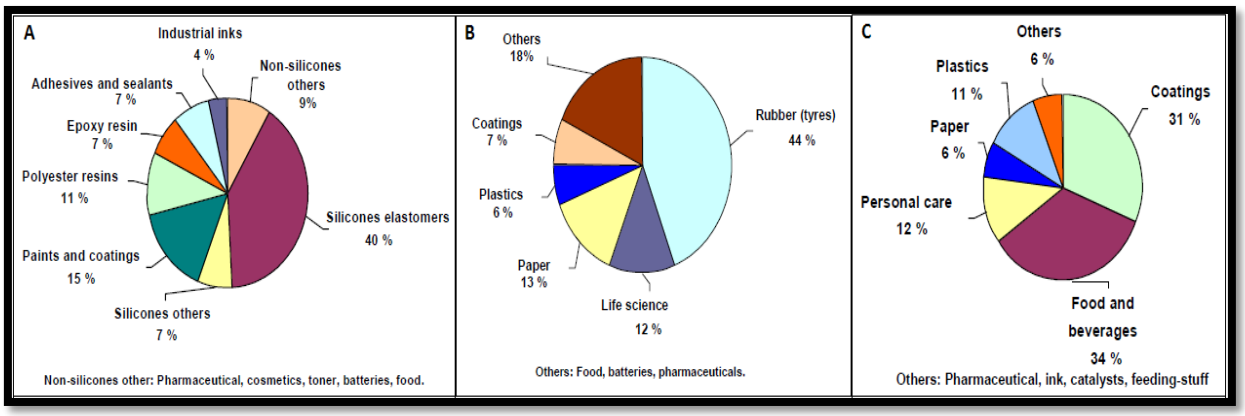


Figura 43. Principales aplicaciones de la sílice amorfa sintética (A), la sílice amorfa precipitada y el gel de sílice. Arte tomado del (BREF, 2007b) con información del (CEFIC-ASASP, 2002)

MANUFACTURA DE SÍLICE AMORFO PIROGÉNICO

Principios básicos para la producción de sílice pirogénica

Los clorosilanos o metil clorosilanos se alimentan al reactor junto con una mezcla de hidrógeno (H_2) y aire. La reacción de formación tiene lugar entre 1200 a 1600ºC permitiendo la formación de SiO_2 por hidrólisis. Posteriormente procesos de nucleación, condensación y coagulación lleva a las moléculas de SiO_2 a formar proto partículas que se combinan entre ellas para formar partículas primarias de SiO_2. Éstas, bajo ciertas condiciones, forman agregados estables. Las partículas primarias no existen fuera de la zona de reacción. Los agregados subsecuentemente forman aglomerados de SiO_2. La siguiente figura muestra esquemáticamente el proceso antes descrito (BREF, 2007b).

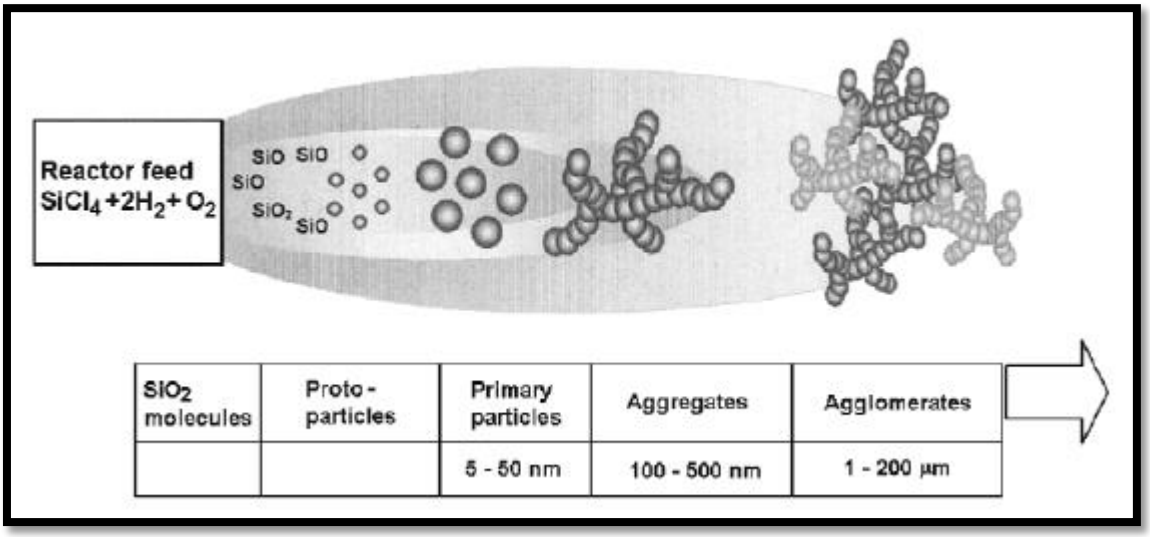


Figura 44. Esquema de formación de la sílice amorfa pirogénica, formada en la zona de flama del reactor. Arte tomado de (BREF, 2007b), con información de (CEFIC-ASASP, 2002)

Las materias primas utilizadas son cloro silanos ($siCl_4$, $HSiCl_3$) y/o alquil clorosilanos (metil clorosilano, CH_3SiCl_3). La alimentación es producida exclusivamente para el proceso o proviene como subproducto de la manufactura de otros productos, como la del silicón puro para la industria de semiconductores. Los alquil clorosilanos son subproductos de la industria del silicón para hule. En la siguiente figura se muestra un esquema de elaboración de diferentes productos de silicio relacionados con la materia prima usada y con la sílice amorfa pirogénica (BREF, 2007b).

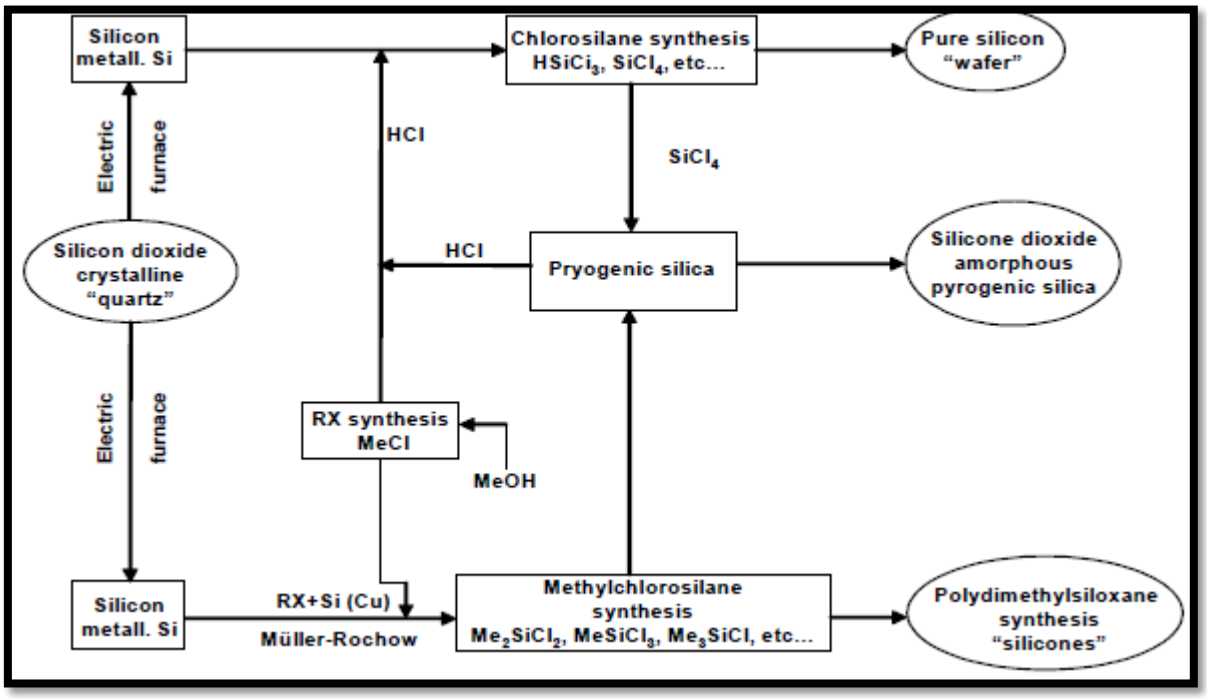


Figura 45. Ruta de síntesis para la sílice amorfa pirogénica y otros productos de óxido de silicio, partiendo del cuarzo. Arte tomado de (BREF, 2007b), con información de (CEFIC-ASASP, 2002)

Como se puede ver en la figura, la materia prima original es el cuarzo, el cual se somete a procesos piro metalúrgicos para obtener el silicio en su forma metálica, posteriormente, usando HCl se obtienen los clorosilanos y compuestos que sirven de materia prima para hacer sílice amorfo pirogénico, silicones y "agua de silicón", (BREF, 2007b).

Nota: El proceso pirometalúrgico de obtención del silicio metálico se considera parte de la industria metalúrgica (no química) y los detalles de su proceso e impactos ambientales no se incluyen en el presente documento. Tampoco lo relativo a la extracción y concentración del mineral de cuarzo del que se parte.

Proceso de manufactura de sílice amorfo pirogénico

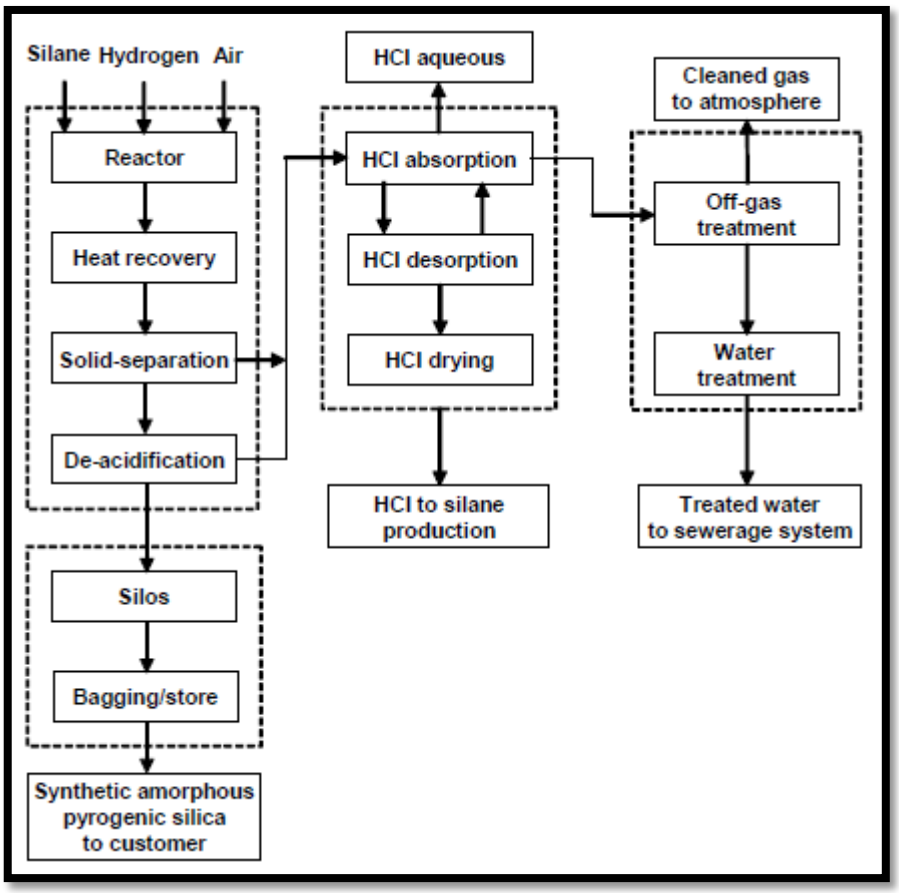


Figura 46. Esquema de proceso para elaborar sílice pirogénica amorfa, arte de (BREF, 2007b) con información de (CEFIC-ASASP, 2002)

La manufactura de sílice pirogénica parte del hidrógeno, aire y mezclas de silanos clorados como alimentación. Los compuestos más comunes son el tetracloruro de silicio, el tricloro silano ($SiHCl_3$) y en menor proporción el metil triclorosilano ($SiCH_3Cl_3$) (CEFIC-ASASP, 2002):

$$SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$
$$SiHCl_3 + 2O_2 \longrightarrow SiO_2 + 3HCl$$
$$CH_3SiCl_3 + 2O_2 \longrightarrow SiO_2 + 3HCl + CO_2$$

Las materias primas reaccionan en la zona de flama del reactor para obtener SiO_2. Los gases que salen del reactor se enfrían corriente abajo con la sílice en forma de aerosol. Posteriormente la sílice es separada del HCl contenido en el gas. El ácido remanente absorbido en la superficie de la sílice pirogénica en un paso posterior. La sílice se transporta neumáticamente a un silo de almacenamiento y luego se empaca o transporta a los consumidores a granel por tráiler, ferrocarril o barco (CEFIC-ASASP, 2002).

El HCl se retira del gas de salida mediante una torre de absorción que produce grados comerciales que pueden reusarse para formar clorosilanos (como el $SiCl_4$) e

hidrógeno al reaccionar con el silicio metálico obtenido en la sección del horno eléctrico (BREF, 2007b).

El cloro gas también puede obtenerse como subproducto y éste debe de ser retirado de la corriente de gases de salida después de la etapa de absorción de HCl, usando sosa caústica, generando hipoclorito de sodio, el cual es convertido en una solución de cloruro de sodio en la planta de tratamiento de agua si es que no es recuperado y purificado para venderlo (BREF, 2007b).

La calidad de la sílice pirogénica amorfa obtenida se controla mediante la composición de la alimentación, la temperatura de flama y composición de ésta entre otros parámetros (BREF, 2007b).

Consumos

El consumo de silano es de 2500 a 2900kg, mientras que el de hidrógeno es de aproximadamente 1000Nm^3. El consumo de energía para calentar el hidrogeno y el gas de combustión, para la evaporación de los clorosilanos y/o los metil clorosilanos, así como para la remoción y reciclaje del HCl es de 15 a 18GJ. Todo por tonelada de sílice pirogénico amorfo (CEFIC-ESAPA, 2004).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE SÍLICE AMORFO PIROGÉNICO

Emisiones a la atmósfera

Las emisiones principales a la atmósfera son el gas se salida del sistema de lavado por absorción y el venteo del aire de transporte de los silos de almacenamiento. El siguiente recuadro resume la información (BREF, 2007b).

Recuadro 41. Emisiones de contaminantes hacia la atmósfera del proceso de manufactura de sílice amorfo pirogénico (BREF, 2007b)

Emisión	mg/Nm^3	Kg/ton de sílice
Partículas	Menos de 50	<0.3
CO	Menos de 3500	
NOx	Menos de 50	Menos de 0.1
Cl_2	Menos de 10. Algunas plantas menos de 3	Menos de 0.05
HCl	Menos de 10	Menos de 0.1
COVs	Menos de 50. Algunas plantas menos de 20	Menos de 0.3. algunas plantas menos de 0.1
CO_2		Menos de 640. 750 para ciertos alquil silanos

Emisiones al agua

Las emisiones del proceso de sílice pirogénico amorfo no son de gran impacto. El agua de desecho consiste principalmente de soluciones acuosas de NaCl generadas

por el tratamiento de hipoclorito con una pequeña cantidad de otros materiales, con una concentración pequeña de sólidos suspendidos y una DQO también baja. La temperatura de descarga típicamente es de 30ºC (BREF, 2007b).

Desechos sólidos

Se producen en general una cantidad muy pequeña de desechos sólidos. Los residuos peligrosos pueden incluir restos de las materias primas y aceite, sumando una masa de hasta 2kg/ton de producto aunque varía de acuerdo a la configuración exacta del proceso. Los residuos no peligrosos suelen sumar hasta 10kg/ton de producto. Los restos de sílice pirogénica amorfa no se consideran de peligro (BREF, 2007b).

Reciclaje y recuperación de desechos y energía

El reciclaje del HCl, agua y energía son, actualmente, partes integradas (e integrales) del proceso de manufactura, los cuales son responsables de la reducción significativa del impacto ambiental generado y el aumento en la eficiencia del proceso. El reciclaje del material de empaque también se lleva a cabo cuando es posible. La recuperación de energía depende de las condiciones locales, de la configuración de la planta, el programa de producción, las materias primas usadas y el costo. Típicamente se recuperan hasta 10kg/ton de producto de éste en la sección de empaque mientras que la recuperación de energía logra salvar hasta 6GJ/ton de producto (BREF, 2007b).

MANUFACTURA DE SÍLICE AMORFO PRECIPITADO

Materias primas

Son una solución de silicatos de metales alcalinos (conocida también como agua de vidrio) y ácidos, por lo general sulfúrico. La precipitación con HCl, organosilanos, CO_2 o combinaciones también es posible pero su empleo es reducido.

Agua de vidrio ($Na_2O.nSiO_2$, con "n" de 2 a 4). Es una solución de silicato de sodio cuya producción industrial se lleva a cabo en dos etapas. En la primera se produce pequeños trozos de vidrio (llamados "cullets") a partir de arena y carbonato de sodio al fundir ambos componentes a 1300ºC en un horno. En una segunda etapa los "cullets" se disuelven en una autoclave con agua, produciendo la solución que es incolora, inodora, no flamable pero altamente alcalina (pH de 11 aproximadamente). Se caracteriza por la tasa molar de (SiO_2:Na_2O) y su contenido de sólidos. Se almacena en tanques de acero al carbón o de fibra sintética reforzada con volúmenes de hasta 1000m^3. Dada la reacción con el Al, Zn y vidrio, no se utilizan estos materiales. Para evitar el congelamiento, estos tanques muchas veces se instalan en el proceso productivo o si se usa un área de almacenamiento es necesario utilizar tanques aislados y con calefacción. Se deben evitar puntos calientes para evitar la precipitación (BREF, 2007b).

Ácido sulfúrico. Generalmente se utiliza ácido concentrado. Se almacena en tanques de acero con protección contra humedad. Por lo general se usan varios tanques de 100m^3 (CEFIC-ASASP, 2002).

Proceso de manufactura de sílice amorfo precipitado

El proceso se puede dividir en el almacenamiento de materias primas, síntesis (precipitación), filtración, secado, almacenamiento de producto, embalado y empacado. Opcionalmente el producto se puede moler, granular o tratar su superficie después del secado. En la siguiente figura se muestra un esquema de proceso típico.

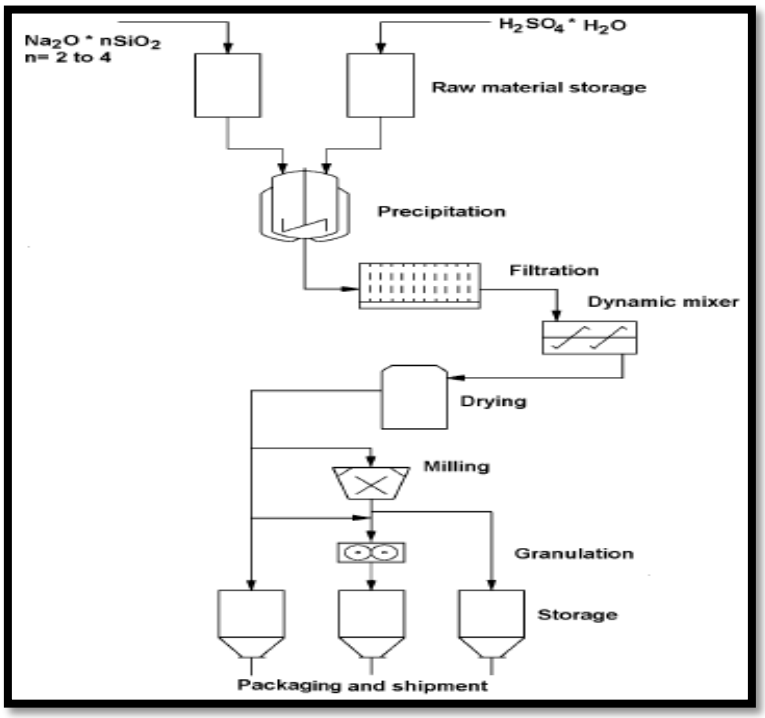


Figura 44. Esquema de proceso para elaborar sílice amorfa precipitada. Este proceso también se utiliza para manufacturar silicatos de metales (Ca, Mg, Al principalmente) reemplazando el ácido por soluciones de sales de estos metales. Arte de (BREF, 2007b) con información de (CEFIC-ASASP, 2002)

Precipitación. En la reacción con la solución de silicato de sodio con el ácido mineral, se forma la sílice y precipita según la siguiente ecuación:

$$Na_2O.xSiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow nSiO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

En contraste con los geles de sílice, que se producen en condiciones ácidas, la precipitación para este tipo de producto es en condiciones neutrales o alcalinas. Las propiedades del producto pueden controlarse mediante una serie de variables de proceso y el diseño del reactor (CEFIC-ASASP, 2002).

El proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 40 a 95ºC y un pH de 4.5 a 12.5, con flujos, tiempos de residencia (hasta 7 horas), energía de mezclado, geometría del reactor a determinarse según las propiedades deseadas en el producto final. El contenido de sólidos en este paso por lo general varía entre 50 a 200g/L (BREF, 2007b).

En la industria actual, el proceso de precipitación por lotes en tanques agitados es el que tiene importancia económica aunque existen diseños de procesos continuos usados en algunos casos (CEFIC-ASASP, 2002).

Filtrado. La suspensión generada durante la precipitación se filtra usando filtros de prensa, membrana o de banda/tambor. Los filtros de banda y tambor usualmente operan en continuo mientras que los de prensa operan por lotes. La sección del equipo depende de las propiedades del producto. El contenido de sólidos en la torta de filtrado varía entre 15 a 25% en peso. Después de la filtración sigue una etapa de lavado, usualmente llevada a cabo en la sección de filtración, para remover las sales. El nivel de sal retenida en el producto depende del grado o la aplicación de éste (BREF, 2007b).

Tratamiento de la torta de filtrado. En algunos casos, para obtener ciertas propiedades en el producto, la torta de filtrado es re suspendida usando filtros especiales para luego mandarla al proceso de secado (BREF, 2007b).

Secado. Seguido del filtrado y lavado. Dado que el contenido de sólidos del producto filtrado es entre 15 a 25% en peso, cerca de 400 a 600kg de agua se tienen que evaporar por cada 100kg de producto final. Por lo tanto, el costo de esta operación representa una porción considerable dentro del costo total. El secado se realiza de diferentes formas de acuerdo a las características desasadas en el producto final. Se pueden usar secadores de banda, de turbina de reciclo, de tambor rotatorio y torres de rociado para entregar un polvo homogéneo con una excelente capacidad de absorción y de flujo fácil (BREF, 2007b).

Molienda. Después del secado, el producto puede presentar un granulado no del todo homogéneo, por lo que tiene que ser molido en equipos de chorro o mecánicos. Esta etapa requiere una corriente de aire o de vapor ya que es intensiva en energía.

Granulado. Para algunas aplicaciones, se requiere de un producto que no sea polvo, para granularlo se utiliza normalmente un tambor de granulación.

Consumos

Por cada tonelada de producto obtenido se necesitan 0.66ton de H_2SO_4 (96%), solución de silicato de sodio (agua de vidrio al 27% de SiO_2) 3.9ton y agua (para lavado) cerca de 40m^3 (BREF, 2007b).

La demanda de energía principal es en la etapa de secado del producto. Dependiendo de la tecnología usada (secadores de secado directo con gases de combustión o indirecto usando aire caliente) la energía se produce por combustión

directa o usando vapor de alta presión. La energía usada va de 15 a 24GJ por tonelada de producto (BREF, 2007b).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE SÍLICE AMORFO PRECIPITADO

Son muy similares a los de la manufactura de la sílice amorfa en gel. Se encuentran descritos junto con los correspondientes a la manufactura de sílice en gel más adelante.

MANUFACTURA DE SÍLICE EN GEL

Al igual que la sílice precipitada (ver materias primas de ésta), la sílice en gel se produce mediante la neutralización de álcalis de metales con ácidos. A escala comercial, el proceso incluye una sección de dilución, síntesis (formación y gelación), lavado, curado y secado, seguido del tamizado, molienda y/o modificación de la superficie dependiendo de la calidad requerida en el producto final. Las etapas de empaque, embalaje y embarque son similares a los productos anteriores. La siguiente figura muestra un esquema del proceso de manufactura de la sílice en gel (BREF, 2007b).

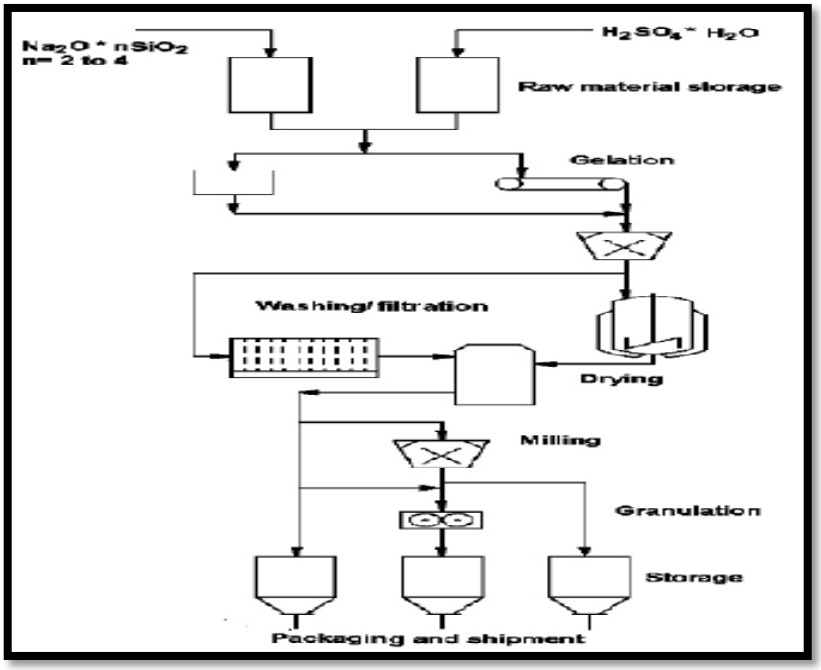


Figura 48. Esquema de proceso para elaborar sílice en gel. Arte de (BREF, 2007b) con información de (CEFIC-ASASP, 2002)

Síntesis. El primer paso de síntesis incluye la formación de un hidrosol que se produce al controlar el mezclado de la solución de silicato de sodio (agua de vidrio) y el ácido sulfúrico diluido. Ocasionalmente se usan otros ácidos (BREF, 2007b).

La acidez y el contenido de SiO_2 del hidrosol (solución acuosa) se determinan mediante la concentración de las materias primas y el grado de mezclado. La fase de hidrosol va desde este mezclado hasta la solidificación que se caracteriza por un incremento súbito en la viscosidad, un peso molecular promedio y una elasticidad característica de este producto intermedio. Durante la etapa de formación, se genera un intermediario inestable compuesto de monómeros de ácido orto silícico, los cuales rápidamente sufren de una reacción de condensación, catalizada por el medio ácido, formando oligómeros. Cuando el peso molecular alcanza aproximadamente las 6000 unidades, se da un incremento súbito en la viscosidad y en el modulo de elasticidad. Este aumento marca la transformación de la solución en un gel, que seguirá desarrollando su estructura interna. En el estado de hidrogel, se forman aglomerados mas grandes al crearse enlaces entrecruzados entre las cadenas, formando estructuras ramificadas. La elección de las condiciones de gelación definen el tamaño de partícula del gel. El producto se entrega en forma de polvos finos, gránulos o terrones (BREF, 2007b).

Lavado/curado. Durante el proceso subsecuente de lavado, el exceso de sales son removidas para purificar el gel pero, no sin causar cambios en la estructura del producto. Mediante una apropiada selección de condiciones de lavado (pH, temperatura y tiempo) se pueden obtener diferentes áreas específicas en el producto. El lavado se puede llevar a cabo en lechos fijos o en lechadas, operando por lotes o en continuo. La estructura del producto permite que el producto tenga una buena absorción. El volumen de los poros por unidad de masa se le conoce como “volumen de poros” y es una característica muy importante en estos productos (BREF, 2007b).

Secado. A pesar de que este producto tiene pocas aplicaciones, en la mayoría de los casos, necesita ser secada. Durante este proceso, la tensión superficial del solvente en los poros puede hacer disminuir el volumen del hidrogel. En un secado lento, asi como el agua se evapora de la sílice, la estructura colapsa gradualmente debido a la tensión superficial del agua. Eventualmente se alcanza un punto en el que el hidrogel, a pesar de que el agua se sigue evaporando, la estructura se estabiliza. A este punto se le conoce como xerogel. El secado rápido puede minimizar la pérdida de volumen, así como la remoción de agua mediante intercambio de solventes en una etapa posterior. El material seco con una pérdida insignificante de volumen de poros también se le conoce como aerogel. También se pueden aplicar condiciones de secado sub o supercríticas para mantener el volumen de poros, pero estas técnicas todavía no son de relevancia industrial. Los productos comerciales típicamente tienen un contenido de agua entre el 50 a 70%. Adicionalmente, como la remoción de agua de los poros es controlada por difusión (requiriendo mayor tiempo o mayor temperatura), se hace necesario un método de secado eficiente pero consumidor de energía. Las opciones disponibles actualmente son torres de secado de charolas, de banda, de recirculado, de lecho fijo y de separación súbita (flash). Algunos productos como las suspensiones de sílice se secan en torres de rocío (CEFIC-ASASP, 2002).

Pos secado. El xerogel puede ser tamizado si se requiere de material grueso para aplicaciones de absorción o molido si no. Dependiendo del tamaño de partícula y la distribución de éstos, se pueden usar molinos de chorro o mecánico (BREF, 2007b).

Transporte y manejo. El producto por lo general se mueve neumáticamente hacia los silos de almacenamiento para luego ser empacado y vendido. Para el control de emisiones de polvo se utilizan filtros de bolsa o de chorro. Un menor empleo de aire también reduce estas emisiones.

Almacenamiento. La sílice en gel se debe de almacenar en contenedores sellados para mantener las propiedades del producto, particularmente para evitar la absorción de humedad o en algunos casos la pérdida de ésta (BREF, 2007b).

Procesos adicionales. Mediante la aplicación de diferentes tratamientos físicos y/o químicos, se pueden elaborar productos con propiedades muy específicas, deseadas para aplicaciones especiales. Los tratamientos más comunes para este producto base son la silación, que permite aumentar la superficie por unidad de masa del producto, los agentes usados en estos tratamientos son compuestos como el dimetildicloro silano, el hexametil disilazano y el poli(dimetilsiloxano), aplicados en fluidos (BREF, 2007b).

Consumos

Son similares a los correspondientes a la sílice amorfa precipitada

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE SÍLICE AMORFO PRECIPITADO

Emisiones a la atmósfera

Puesto que el punto de generación de éstas es la etapa de secado. El volumen y composición de los gases de salida dependen de la tecnología usada, principalmente si es de tipo directo o indirecto. La información disponible se resume en los siguientes recuadros (CEFIC-ASASP, 2002).

Recuadro 42. Emisiones de polvos en los gases de salida del secado de productos de sílice precipitado y en gel (BREF, 2007b)

Tipo de proceso	Emisiones de polvos kg/ton de producto	Volumen de los gases (m^3 por tonelada de producto)
Promedio de emisiones	1.3	
Proceso de secado lento indirecto con grandes volúmenes de aire, curado del producto (sílice en gel)	3.3	Cerca de 90,000
Secado rápido para sílice precipitado mediante torres de rociado o de separación súbita (flash dryers)	0.7	Cerca de 25,000

En el caso del secado directo, además de las partículas, hay que tomar en cuenta los gases de combustión generados según el tipo de combustible utilizado, en estas operaciones se prefiere el gas natural aunque también se utilizan combustóleos, carbón o coque.

Emisiones al agua

En el agua de desecho se pueden encontrar algunos subproductos del proceso, normalmente Na_2SO_4 junto con pequeñas cantidades de otros materiales como partículas caracterizadas como DQO y en algunos casos cloruros. Las temperaturas de descarga del agua están en el intervalo de 30 a 40ºC. El pH va de 5.5 a 9 lo que hace necesario en algunos casos, una etapa de neutralización.

El promedio de la DQO es 1.2kg/ton de producto, que proviene de las impurezas orgánicas de las materias primas o aditivos para remover iones metálicos en el lavado. El contenido de partículas suspendidas en promedio es 6.6kg/ton de producto, sin embargo algunas instalaciones alcanzan los 1.75kg/ton de producto (después de la remoción de sólidos). El contenido de sulfatos, prácticamente de sodio, es de hasta 588kg/ton de producto, normalmente remover esta sal del agua no es económicamente viable (CEFIC-ASASP, 2002).

Reciclaje de productos

Dado que la sílice se utiliza como ingrediente para preparar muchos productos (llantas, hules, pinturas, papel, pasta de dientes etc.). La recuperación de la sílice mediante reciclaje directo no es una opción viable. El producto fuera de especificaciones, en planta, puede reciclarse hasta cierto punto, los sólidos separados del agua de desecho son mucho más difíciles de reciclarse ya que son una mezcla de diferentes materiales y contienen impurezas (CEFIC-ASASP, 2002).

DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2)

El dióxido de titanio es un compuesto inorgánico, usado principalmente en la producción de pinturas, tintas de impresión, papel y muchos productos de plástico. El TiO_2 es usado en productos blancos o de color como alimentos, cosméticos, protección contra rayos UV, cerámicos, fibras, hule y más (Ullmann, 2001b).

El dióxido de titanio tiene una extraordinaria importancia como pigmento blanco por sus propiedades físicas, químicas, gran estabilidad y carencia de toxicidad. Se manufactura mediante dos procesos químicos: El del cloruro, que utiliza gas cloro para tratar la mena que contiene este metal; y la vía del sulfato, que utiliza ácido sulfúrico para tratar la mena. Aunque ambos procesos producen un producto general para muchas aplicaciones, hay ciertas aplicaciones que prefieren el producido por una vía u otra (Ullmann, 2001b).

Este compuesto se empezó a comercializar desde el fin de la primera guerra mundial, llegando a niveles comerciales en 1920 mediante el proceso del sulfato. Rápidamente empezó a sustituir a otros pigmentos como el plomo blanco que es tóxico. A finales de los años 1950 se implemento el proceso del cloruro, lo que contribuyó a aumentar la producción para cubrir la demanda de 1 millón de toneladas en 1963 a 2 millones en 1977 y de 3.8 millones a finales de los años 1990, a partir de dicha fecha, el crecimiento de la capacidad de producción ha crecido con el producto interno bruto. El consumo mundial de TiO_2 (para 2000) fue de 3850kton, 55% producido por la vía del cloruro y el 45% por la del sulfato. El uso principal fue en recubrimientos (59%), papel (13%), en plásticos (20%) y otros (8%). Se estima que la demanda a nivel mundial crece a una tasa promedio de 3.3% (Ullmann, 2001b).

MANUFACTURA DE DIÓXIDO DE TITANIO POR LA VÍA DEL CLORURO DE TITANIO

Materias primas

La mena que contiene TiO_2 normalmente con un alto grado de mineral de rutilo no es abundante en muchos lugares del mundo, Europa tiene que importarla y dado el descenso en el grado de titanio presente en ella, se utilizan medios artificiales para mejorarlo, como el uso de escoria de alto horno tratada para extraer de ella el hierro (dejando a otros metales como el titanio). Este enriquecimiento por lo general se hace en el sitio de extracción del mineral.

La mena por lo general no requiere de secado aunque algunos casos cuando se exceda el contenido de humedad, el secado se lleva a cabo con secadores directos a 120ºC. Algunas plantas realizan el secado del material húmedo, recuperado del reactor de cloración (residuos de mena y coque) que reciclan al proceso. Los polvos arrastrados se separan de la corriente de gases mediante ciclones, y filtros para reciclarse al reactor de cloración.

Dos problemas que se pueden presentar con la mena de dióxido de titanio son: las impurezas de metales pesados, dado que los niveles de trazas en el producto influyen en sus propiedades (blancura y brillo). El otro es la presencia (en algunas menas) de materiales radioactivos, en cuyo caso se deben de tomar precauciones especiales, sobre todo a la hora de disponer de los desechos que los contienen, tomando en cuenta las regulaciones de los organismos especializados para el manejo de este tipo de materiales, tanto en salud y seguridad laboral como en protección al medio ambiente.

El coque también una materia prima sólida, que se requiere en gránulos adecuados para la fluidización en el proceso de cloración.

El cloro (Cl_2) es el insumo que define esta vía, esta sustancia es usada y reciclada en el proceso, con una reposición mínima, usualmente contenido en un pequeño tanque como líquido. La toxicidad y riesgo que representa el manejo y uso de este compuesto influye de forma directa en el diseño del proceso. Esto significa que las

etapas iniciales del proceso (el “fondo negro”) son totalmente selladas y de alta integridad. La determinación precisa de los niveles de riesgo para cada diseño es obligatoria.

El uso de **oxígeno** gaseoso puro (O_2) es esencial para asegurar la oxidación total del tetra cloruro de titanio. Este insumo normalmente se compra aunque es económicamente atractivo tener una planta de licuefacción cerca de la instalación. El **nitrógeno** (N_2), obtenido de la misma fuente se utiliza en la purga para evitar la entrada de humedad al sistema.

Proceso vía $TiCl_4$

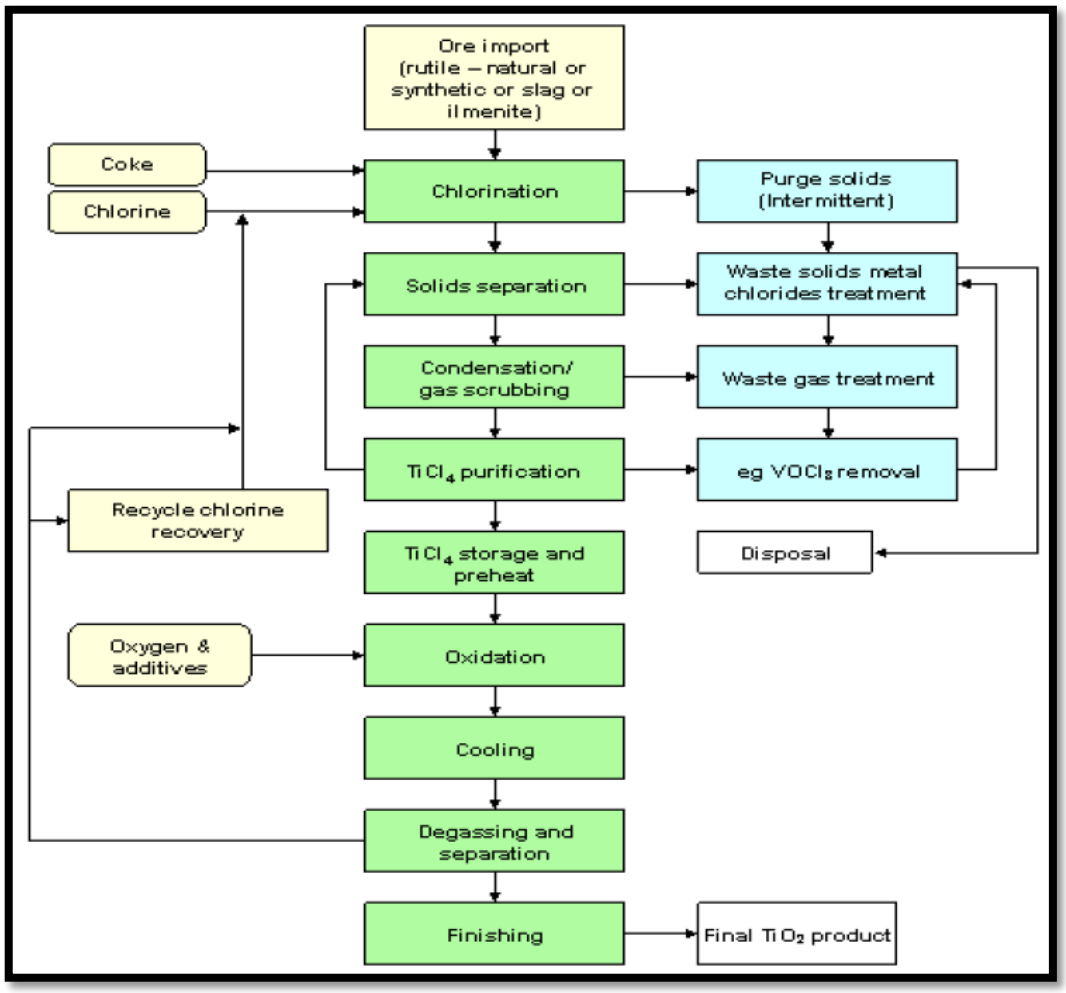


Figura 49. Diagrama del proceso para obtener TiO_2 mediante la vía del cloruro. Arte de (BREF, 2007b) con información de (CEFIC-TDMA, 2004)

Cloración

La mena que contiene TiO_2 y el coque se alimentan a un reactor de lecho fluidizado donde ocurre la reacción exotérmica de **cloración** (con Cl_2) a 1000ºC aproximadamente. La ecuación siguiente describe lo ocurrido:

$$2TiO_2 + 4Cl_2 + 3C \longrightarrow 2TiCl_4 + 2CO + CO_2$$

Las impurezas como el óxido de hierro también reaccionan de una manera similar:

$$FeO + Cl_2 + C \longrightarrow FeCl_2 + CO$$

Otras impurezas como el silicio y el zirconio no se cloran y se acumulan en el reactor. Existe por lo tanto, un y acarreo de finos natural en los gases de salida que evita su acumulación. Algunas plantas separan la mena y el coque que no reaccionaron y los reciclan al reactor.

Los vapores de $TiCl_4$ junto con otros compuestos volátiles de cloruros metálicos se enfrían con $TiCl_4$ frio y reciclado, lo que permite eliminar algunas impurezas.

Tratamiento de desechos sólidos

Los cloruros sólidos de metales normalmente se **neutralizan** con cal, lo que lleva a tener metales insolubles en los desechos sólidos. Históricamente se han hecho esfuerzos para tratar estos cloruros y recuperar el cloro. Uno de ellos consiste en utilizar menas con un menor contenido de TiO_2 como la ilmenita aunque no se ha tenido un éxito a nivel comercial. Algunas plantas aprovechan el $FeCl_2$ generado y separado para venderlo como subproducto, además de reciclar la mena y el coque sin reaccionar.

Condensación

La mayor parte del tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) se **condensa** desde la corriente de gas y se bombea a un tanque de almacenamiento. Otro tanto de impurezas se eliminan de la corriente de gas mediante un lavado de chorro con $TiCl_4$ frio, que también se bombean hacia un tanque de almacenamiento. La corriente de gas se envía hacia tratamiento.

Destilación

La $TiCl_4$ almacenado se lleva a una **torre de destilación**, donde se obtiene un producto sumamente puro que se puede seguir procesando, almacenarse o incluso venderse.

Purificación

El oxicloruro de vanadio no se separa del tetracloruro de titanio mediante destilación fraccionada. La separación de este compuesto (**purificación**) se hace mediante la adición de una cantidad apropiada de aceite mineral al líquido recién destilado. El oxicloruro de vanadio forma complejos con las moléculas orgánicas y se separa como lodo, el cual es reciclado para hacia la etapa de separación de sólidos para luego ser removido del proceso.

Oxidación

El $TiCl_4$ purificado y el oxigeno se precalientan antes de mezclarse, la reacción de **oxidación** se lleva a cabo entre 900 a 1000ºC en hornos convencionales y de 1500 a 2000ºC en hornos de arco de plasma o en uno encendido con tolueno, usando inyección de oxígeno. La reacción es la siguiente:

$$TiCl_4 + O_2 \longrightarrow TiO_2 + 2Cl_2$$

La etapa de oxidación sirve para controlar la calidad del producto final, ya que también determina el tamaño del cristal formado. Los cloruros de metales ligeros (Al, Na, K, Ca etc.) se usan para ayudar a este proceso.

Enfriamiento y separación

La **separación y enfriamiento del TiO_2** se hace mediante enfriamiento indirecto con agua, el TiO_2 se le adiciona agua para formar una lechada que se lleva a la etapa de acabado, lo que puede incluir el condicionamiento con aditivos.

El **cloro se separa** en una de dos formas, la primera, mediante un sistema de absorción/desorción en tetracloruro de titanio líquido antes de ser regresado a la etapa de cloración, en la segunda se envía directo a la cloración.

Los **sistemas de control de emisiones a la atmósfera**, provenientes de la cloración, pueden tener las siguientes configuraciones:

1. Lavadores ácidos, con alimentación a un convertidor térmico para oxidar el CO y el COS en CO_2 y SO_2, y luego un lavador final o directamente enviados al lavador final de tipo caustico en donde se genera HCl que puede venderse como subproducto. Si se genera hipoclorito generalmente no se vende como subproducto.
2. Lavadores ácidos seguidos de un convertidor térmico, sin generación de HCl como subproducto pero sí de NaClO.
3. Lavador ácido seguido de un lavador caústico o de un convertidor térmico dependiendo del lugar. Se produce HCl como subproducto y generalmente se vende. Los compuestos de azufre se captura y se reduce a azufre elemental para venderse. No se produce hipoclorito.

Otros gases de venteo del proceso y de las áreas de almacenamiento se lavan con una solución de sosa caústica.

Para el **control de generación de desechos sólidos**, consistentes en cloruros de metales, restos de coque y algo de mena, se utiliza un sistema de neutralización mediante una lechada de cal. Los metales se precipitan y estabilizan y luego la torda de filtrado se desecha mientras que el filtrado se descarga o se trata de forma adecuada.

Algunas plantas tratan estos desechos para obtener subproductos útiles mediante el tostado de los cloruros para obtener óxidos de metales, HCl y coque ambos aptos para venderse. Si no se puede vender el exceso de HCl se neutraliza.

Para el **control de emisiones líquidas**, existe una gran variedad de alternativas. Éstas pueden estar integradas a los sistemas de tratamiento, reciclo y/o generación de subproductos con valor agregado, lo cual normalmente involucra la neutralización y precipitación de lo cloruros solubles en efluentes de dichos sistemas. Una parte importante del caudal total a tratar proviene de la sección de acondicionamiento del producto. Éste consiste en una solución que es ligeramente alcalina o ácida de sulfatos y cloruros de metales junto con algo de TiO_2 suspendido, según las variaciones del proceso de recubrimiento o acondicionamiento de producto.

Como ya se ha mencionado, los subproductos valiosos que se pueden obtener de este proceso son el hipoclorito de sodio, HCl, coque, $FeCl_2$ óxidos de varios metales, solución de $TiOCl_2$ y azufre.

Consumos

La **mena consumida** (enriquecida o no) tiene de un 85 a un 95% de TiO2, en el proceso en promedio 1075kg por tonelada de producto, variando entre 1060 a 1189kg por tonelada de producto, este consumo se debe a la alta eficiencia de la reacción de cloración.

El consumo **de cloro** (Cl_2) va de 114 a 400kg/ton de producto, la variación va en función de la cantidad de impurezas presentes ya que muchas de ellas también se cloran. El cloro es un intermediario en el proceso, recuperándose la mayoría de éste y reciclándose al proceso.

La reacción de cloración necesita de carbono, el cual es suministrado por **coque de alto grado** (alta pureza) el cual es añadido continuamente a la cama fluida del reactor, el consumo de coque va de los 285 a los 429kg por ton de producto. Su consumo va en función del reactor de cloración, en particular de la velocidad de fluidización de éste. En años recientes ha habido una tendencia hacia operar con mayores velocidades, lo que incrementa la elutriación de las partículas no cloradas (de coque y de la mena), lo que reduce la necesidad de purgar e incluso de parar para retirar estos inertes. El beneficio anterior a costa de un mayor uso de coque.

El **consumo de cal** en el proceso va de 91 a 137kg/ton de producto, aunque se han hecho varios esfuerzos por reducir la generación de desechos sólidos y de obtener subproductos útiles, no siempre se han obtenido resultados. Nuevamente, el uso de cal va ligado a la presencia de impurezas, ya que se usa para neutralizar el exceso de ácido formado y para estabilizar los cloruros de metales presentes.

El **consumo de aceite para la purificación** del $TiCl_4$ va de 2 a 10kg/ton de producto, se usa aceite mineral y en ocasiones aceite vegetal para acomplejar el oxicloruro de vanadio y separarlo.

En la etapa de oxidación se utiliza **oxígeno destilado**, de 395 a 573kg/ton de producto ya se utiliza un exceso respecto a la cantidad estequiométrica para asegurar la cloración de todos los reactivos. Algunas plantas utilizan tolueno en vez de un arco de plasma para alcanzar la temperatura necesaria.

Algunos **sólidos abrasivos** se usan en los enfriadores primarios, como arena (de 26 a 73kg/ton de producto) y roca de sal (7 a 29kg/ton de producto).

El consumo de **solución de NaOH** para el tratamiento de gases de salida de los lavadores ácidos, convirtiendo el exceso de HCl no recuperado se convierte en hipoclorito de sodio para venta o descomposición, en uso de este reactivo va de los 7 a los 178kg/ton de producto dependiendo de que tanto HCl se neutralice.

El consumo de **energía total** va de 17 a 29GJ/ton de producto, con un promedio de 25GJ/ton de producto para 1999, mientras que para 2005 el intervalo de consumo se redujo de 21 a 23GJ/ton de producto (17 a 22GJ/ton de producto como pigmento) lo que ilustra una tendencia clara a reducir el consumo. Los portadores son gas natural, vapor y corriente eléctrica.

El consumo de agua tiene diferencias mayores y ésta no es fácilmente explicada, probablemente dependa de las condiciones locales más que del diseño estricto del proceso, los consumos van de 22.6 hasta 48m^3/ton de producto, incluyendo el agua usada para la generación de vapor.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE DIÓXIDO DE TITANIO POR LA VÍA DEL CLORURO DE TITANIO

Emisiones a la atmósfera

Debido a la naturaleza del proceso mismo, muchos efluentes gaseosos pasan a través de sistemas de control de emisiones comunes y salen a la atmósfera a través de una misma chimenea. Para propósitos de análisis, se presentan las emisiones desde su punto de origen en el proceso.

Preparación de materias primas

El polvo es el mayor problema, la recolección de información de estas emisiones no se hace con la misma calidad en todas las plantas por lo que los datos no son del todo sólidos pero sirven de referencia. En promedio se generan 18m^3/Nm^3 de polvos. Si se necesita secar la mena también se generan gases de combustión cuya especiación dependen principalmente del combustible que se utilice. Al respecto se tiene el dato de generación de NOx de 54 mg/Nm^3 de NOx en promedio.

Cloración

Las emisiones de esta etapa son muy cuidadas dadas las sustancias involucradas, El calor generado en el convertidor térmico se usa para generar vapor, usando gas natural. Los gases de salida, tratados con un oxidador térmico seguido de lavadores, ácidos, alcalinos (cal) o de agua normalmente contienen (todo en kg/ton de producto): Cl_2 (0.003), CO (159), COS (2.39), CO_2 (923), SO_2 (1.14), NOx (0.1), HCl (0.1). El SO_2 proviene principalmente del azufre presente en el coque utilizado, por lo que se puede disminuir al conseguir coque de mejor calidad.

Separación de sólidos

Se emite principalmente HCl en forma de niebla de los lavadores ácidos, en promedio de emisiones medidas es de 0.0037kg/ton de producto.

Tratamiento de cloruros sólidos de metales

Durante estos tratamientos se emiten compuestos de diferentes etapas de tratamiento que consta de una cama fluidizada de coque al rojo vivo. Las emisiones medidas son las siguientes (todas por kg/ton de producto): NOx proveniente de la combustión (1.40), HCl de lavado de gases (0.6) y polvos (0.5).

Condensación

No se tiene una fuente fija de emisiones en esta etapa, pero es posible que parte del HCl se escape de ella.

Oxidación

Del precalentamiento del $TiCl_4$ se tiene el dato de emisión, por tonelada de producto del SO2 (0.14), aunque el resto de los contaminantes, que dependen del combustible utilizado no se mencionan.

Terminado o acabado

EL polvo es el principal problema en esta etapa, teniéndose una emisión promedio de 0.158kg/ton de producto y 0.02kg/ton de producto de NOx, provenientes del secado. Otros contaminantes, dependientes del combustible usado, no se reportan.

Sistemas de control de emisiones al aire

Existen varias combinaciones de sistemas de tratamiento de gases de salida. Los trenes de lavado incluidos son de dos tipos, los que usan NaOH y producen hipoclorito de sodio y los que usan agua y producen ácido clorhídrico, ambos con el potencial de ser vendidos. La elección de uno u otro o alguna combinación depende del mercado para estos subproductos entre otras consideraciones.

Emisiones al agua

Tratamiento de cloruros de metales

Básicamente el efluente se neutraliza en mayor o menor grado, según se necesite. Los contaminantes presentes, en kg de contaminante por tonelada de producto son Fe (2.3), Hg ($9.56X10^{-6}$), Cd ($5.76X10^{-5}$), otros metales como Mn, V, Ti, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As (suma de todos, 1.334). Las concentraciones de estas emisiones típicamente son, en mg/L: Fe (0.56), Hg (0.0002), Cd (0.0012), otros metales (32.6 entre todos los otros metales).

Condensación y lavado

EL contaminante principal es el HCl con sólidos suspendidos, con emisiones, por tonelada de producto de: HCl (16), sólidos suspendidos (0.36). La concentración de HCl es relativamente alta y se obtuvo de una sola planta que trabaja para recudirla.

Terminado o acabado

La principal emisión son sólidos suspendidos y cloruros, después de etapas de control como el filtrado y sedimentación. Con emisiones, por tonelada de producto de 4.64 de sólidos suspendidos y 164 de cloruros que equivale a concentraciones respectivas de 5.23mg/L y 185mg/L.

Generación de desechos sólidos

Cloración

Se generan aproximadamente 224kg/ton de producto en promedio, sin contar los procesos de recuperación de materias primas.

Tratamiento de cloruros de metales

Se generan de 99 a 660kg/ton de producto al tratar este desecho y el proveniente de la purificación cuyo volumen es mucho menor al generado en esta etapa. Sin contar la recuperación de subproductos que puede reducir considerablemente el volumen de este desecho que por lo regular se lleva a un vertedero.

Purificación

Aun cuando esta sección produce residuos sólidos, este material se combina con el generado durante el tratamiento de cloruros.

ESPECIALIDADES QUÍMICAS INORGÁNICAS

La industria química como tal, no tiene una definición común en el mundo, diferentes clasificaciones pueden incluir o excluir la misma familia de productos de un sector u otro en un país, mientras que en otro, hacer lo contrario. Por lo general la industria química incluye las siguientes actividades (BREF, 2007b):

1. Petroquímica,
2. Compuestos orgánicos derivados,
3. Plásticos, resinas y hule sintético,
4. Fertilizantes,
5. Fármacos,
6. Químicos de consumo civil (perfumes, cosméticos, jabones, detergentes etc.).
7. Especialidades químicas.

Las principales diferencias entre la industria química de gran volumen y la de especialidades químicas se muestra a continuación.

Recuadro 43. Principales características y diferencias entre la IQGVP y la IEQI. Tomado de (BREF, 2007b).

Criterio	**Industria Química Inorgánica de Gran Volumen de Producción (IQIGVP)**	**Industria de Especialidades Químicas Inorgánicas (EQI)**
Volumen de producción (límite entre ambos, 100kton/año)	Usualmente alto	Usualmente bajo
Tamaño de la inversión	Muy alta	Media
Descripción del producto	Fórmula	Formula, efectos, pureza, detalles de elaboración o formulación.
Diferenciación del producto de la competencia	No por lo regular	Si, frecuentemente se hace la venta basándose en el desempeño
Número de aplicaciones	Grande o muy grande de tipo general	Relativamente pocas y de alta especialización
Motivador o impulsor	Precio	Calidad y desempeño
Materia prima	Frecuentemente son minerales	Producto químico que se reprocesa, refina y afina.
Investigación y desarrollo	Para mejorar la eficiencia del proceso y reducir costos de operación.	Para desarrollar nuevas aplicaciones y mejorar el desempeño del producto
Integración	Vertical, en ocasiones partiendo desde la extracción del mineral	En plantas o complejos químicos como producción complementaria
Qué departamento del cliente hace la decisión de compra	El de compras	El departamento técnico y/o el de producción.

Los siguientes compuestos son especialidades químicas inorgánicas de mayor importancia en la industria actual, por lo cual se exponen con más detalle en el presente documento.

1. Cloruros de fósforo (PCl_3, $POCl_3$, PCl_5),
2. Pigmentos inorgánicos,
3. Silicones,
4. Explosivos,
5. Cianuros.

CLORUROS DE FÓSFORO

El tricloruro de fósforo (PCl_3), cloruro de fosforilo ($POCl_3$) y el pentacloruro de fósforo (PCl_5) son compuestos de importancia industrial que se sintetizan en cantidades mucho menores a los fosfatos antes descritos. En Europa se consideran parte de las especialidades químicas ya que son pocas empresas que los hacen y el producto tiene que cumplir con especificaciones técnicas mucho más exigentes que los productos de gran volumen de producción. Dentro de las especialidades químicas, también se pueden considerar el pentasulfuro de fósforo (P_2S_5) y el tiocloruro de fósforo pero su consumo es todavía mucho más específico (menor) por lo que no se considerarán en esta sección (BREF, 2007c).

DESCRIPCIÓN GENERAL, TOXICIDAD BÁSICA Y USOS PRINCIPALES

El tricloruro de fósforo (PCl_3) es un líquido claro, sin color a ligeramente amarillo, aceitoso que fumea en presencia de aire húmedo. Tiene un olor irritante. Reacciona exotérmicamente con el agua formando ácido fosforoso/fosfórico, clorhídrico y fosfina (gas). No es flamable ni explosivo (Ullmann, 2001c).

Dada la reacción exotérmica con el agua formando compuestos ácidos, es extremadamente irritante para la piel, ojos y las vías respiratorias, pudiendo causar daños severos a las mucosas, dependiendo de la exposición (Ullmann, 2001c).

Es el halógeno de fósforo más importante, ya que sirve como materia prima para hacer ácido fosforoso, cloruros ácidos alifáticos, di y tri alquil fosfonatos, usados como precursores de pesticidas, tri alquil fosfonatos, usados como estabilizadores para materiales plásticos, ácido fosfónico, usado en el tratamiento de aguas, síntesis del pentacloruro de fósforo, sulfocloruro de fósforo y cloruro de fosforilo (Ullmann, 2001c).

El cloruro de fosforilo ($POCl_3$), también llamado oxicloruro de fósforo, es un líquido que fumea en presencia de aire con un olor pungente. Reacciona violentamente con agua formando ácido fosfórico y clorhídrico aunque no es flamable o explosivo (Ullmann, 2001c).

Hidroliza lentamente, liberando energía y formando ácido fosfórico y clorhídrico, dado que esta reacción es lenta, puede penetrar a lo profundo del sistema

respiratorio sin síntomas, permaneciendo unas horas de “latencia” antes de hacer daño. Puede generar afectaciones irreversibles después de una exposición elevada. Se le considera el cloruro de fósforo más peligroso (Ullmann, 2001c).

Se usa principalmente en la manufactura de esteres alifáticos y aromáticos del ácido fosfórico que tienen aplicaciones como plastificantes, fluidos hidráulicos, pesticidas, retardantes de flama y de farmacéuticos. Un uso reciente del $POCl_3$ es como solvente en crioscopía (Ullmann, 2001c).

El pentacloruro de fósforo (PCl_5) es un líquido blanquizco a amarillo, cristalino cuando esta puro. Fumea en presencia de aire y tiene un olor fuerte y pungente. Se descompone al calentarlo generando gases tóxicos y corrosivos que incluyen el HCl y óxidos de fósforo. Reacciona violentamente con agua o humedad formando ácido fosfórico y HCl. Sus vapores son fuertemente irritantes para las mucosas y el sistema respiratorios (Ullmann, 2001c).

Se usa principalmente como agente de cloración en la industria química inorgánica. También se utiliza en la industria farmacéutica en la manufactura de antibióticos derivados de la penicilina y la cefalosporina.

PRODUCCIÓN MUNDIAL

La producción de estos compuestos está integrada en complejos químicos que hacen muchas otras sustancias, incluido el cloro gas que sirve de materia prima. En el 2002 la capacidad de producción de Europa Occidental y los Estados Unidos de América llego a las 600,000 toneladas por año de PCl_3, se estima que la capacidad mundial en ese año llegó a las 900,000 toneladas. Para el $POCl_3$ fue de 110,000 toneladas en Europa Occidental, 40,000 en los Estados Unidos y 30,000 en Japón (BREF, 2007c).

En Europa se reportan 6 productores de estas sustancias, 4 compañías mayores que hacen otros productos y 2 menores que compiten con proveedores de la India y China a nivel mundial e incluso en el mismo mercado europeo aunque de forma limitada por el elevado costo del transporte. La exportación también es reducida por la misma causa (BREF, 2007c).

QUÍMICA DEL PROCESO

Para hacer el tricloruro de fósforo se hace reaccionar fósforo elemental con cloro. La reacción es muy exotérmica (Ullmann, 2001c):

$$P_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4PCl_3 \qquad \Delta H = -1276 kJ/mol$$

Para obtener el cloruro de fosforilo, se hace reaccionar el tricloruro de fósforo con oxígeno puro o aire:

$$2PCl_3 + O_2 \longrightarrow 2POCl_3 \quad \Delta H = -279 kJ/mol$$

El pentacloruro de fósforo se puede preparar mediante la reacción de cloro en exceso con tricloruro de fósforo. La reacción es exotérmica (Ullmann, 2001c).

Como se puede ver, la producción industrial de estos 3 compuestos está muy relacionada ya que el material de partida es el PCl_3 para los otros 2, por lo que la producción de los 3 se lleva a cabo en la misma instalación, que usualmente también obtiene las materias primas o al menos una de ellas (cloro y fósforo elemental) (Ullmann, 2001c).

MANUFACTURA DEL TRICLORURO DE FÓSFORO

Básicamente existen dos procesos para obtener este compuesto; el proceso basado en la reacción gas/líquido y el basado en la reacción en fase gas (Ullmann, 2001c).

Proceso basado en la reacción gas líquido

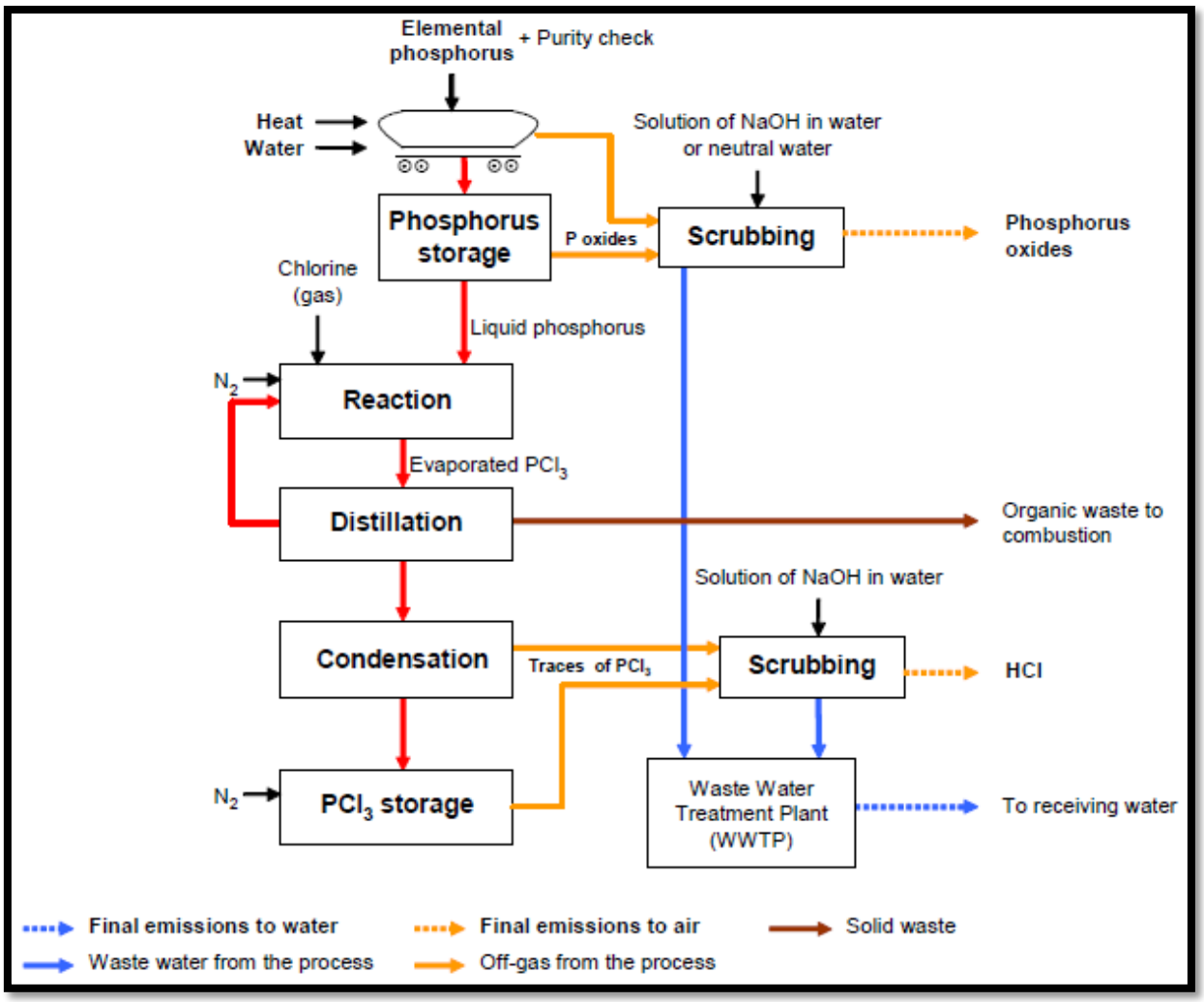


Figura 50. Proceso de obtención de tricloruro de fósforo mediante la reacción heterogénea de cloro y fósforo elemental, con destilación de producto, reflujo y sistema de control de emisiones. Arte de (BREF, 2007c) con información de (Ullmann, 2001c)

En el proceso típico continuo, el fósforo elemental fundido y el cloro gas se alimentan de forma continua al reactor lleno de PCl_3 en ebullición (previamente producido). La reacción es muy exotérmica. El calor producido sale del reactor por medio del vapor de PCl_3. El avance de reacción es mayor al 99.9% respecto al consumo de cloro. Se usa N_2 para evitar la entrada de oxígeno y humedad al reactor para evitar la formación de $POCl_3$ no deseado (Ullmann, 2001c).

La formación de PCl_5 se evita mediante la presencia de un pequeño exceso de fósforo elemental. El calor de reacción, que es cerca de 10 veces el calor de evaporación (de ahí el PCl_3 adicional), mantiene al sistema en ebullición para destilar el PCl_3. Los vapores son fraccionados y una parte del producto se regresa como reflujo al sistema para mantener el sistema funcionando. El PCl_3 condensa a 75.5ºC

en un condensador enfriado con agua o aire. La tasa de producción es equivalente a la de alimentación de cloro y fósforo (Ullmann, 2001c).

El proceso se controla mediante la temperatura de ebullición, que se determina con el contenido de PCl_3. La alimentación de cloro se fija y la de fósforo se ajusta manualmente. El producto obtenido es muy puro y no necesita purificación posterior (Ullmann, 2001c).

Las impurezas de fósforo suelen permanecer en el reactor, contenidas en un lodo tipo alquitrán que también contiene restos orgánicos, este es removido periódicamente y se envía a instalaciones de tratamiento de residuos o a un incinerador especializado. El volumen de los residuos orgánicos formados depende directamente de las impurezas contenidas en la materia prima de donde se obtiene el fosforo elemental (roca de fosfatos) (Ullmann, 2001c).

Proceso basado en la reacción fase gas

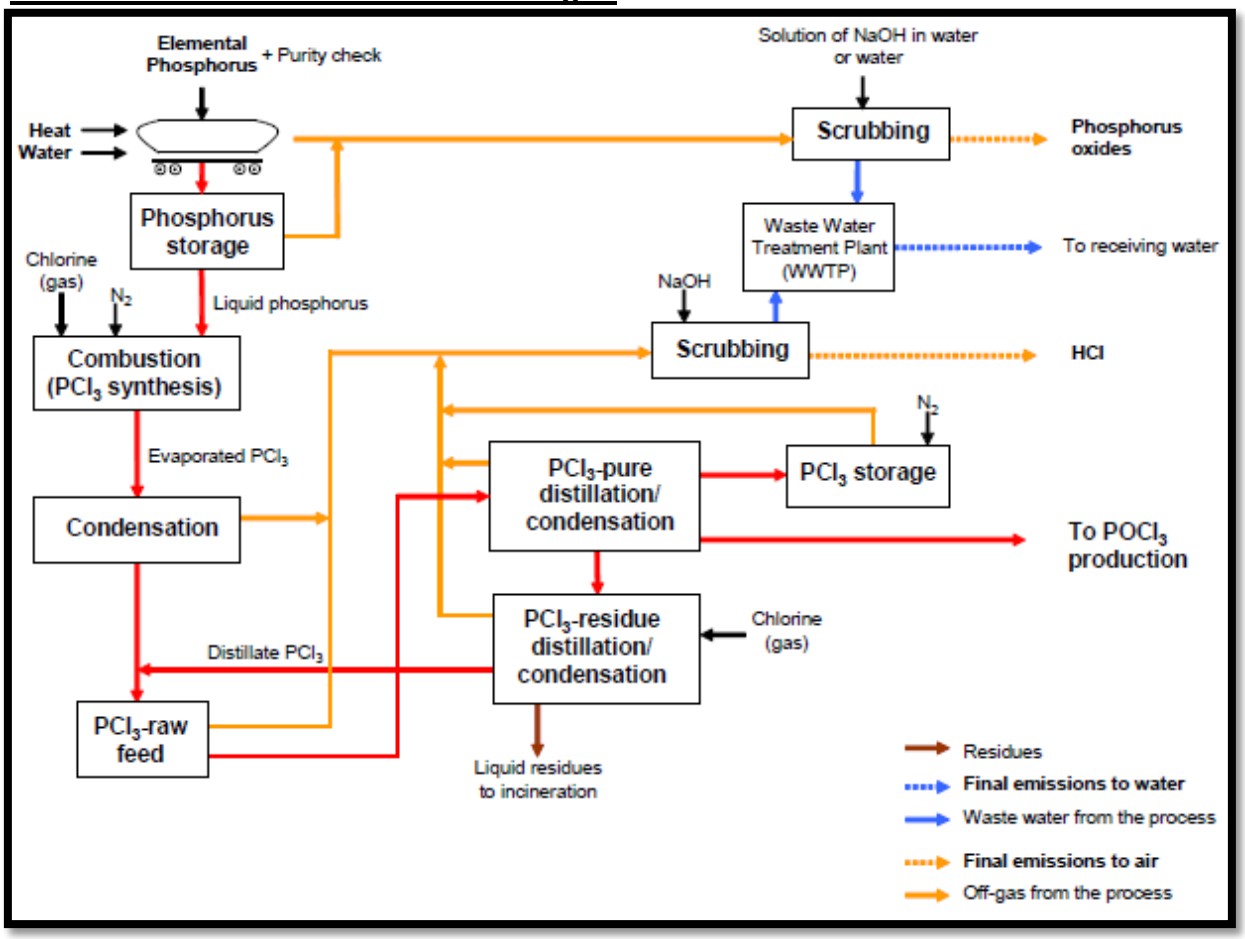


Figura 51. Proceso de obtención de tricloruro de fósforo mediante la reacción homogénea de cloro y fósforo elemental en fase gas, con destilación de producto, recirculaciones y sistema de control de emisiones. Arte de (BREF, 2007c) con información de (Ullmann, 2001c)

En este proceso, el fósforo y el cloro reaccionan en una cámara de combustión a 1800ºC para formar el PCl_3. El avance de reacción es cercano al 99.5% respecto al consumo de fósforo, lo que equivale al 99.9% respecto al consumo de cloro. Dependiendo de la pureza de la materia prima de donde se obtiene el fósforo elemental son las impurezas con las que después hay que lidiar (As, Sb y compuestos orgánicos). Se utiliza N_2 para evitar la entrada del aire (oxígeno) y humedad al sistema, evitando así la formación de $POCl_3$ no deseado (Ullmann, 2001c).

El PCl_3 crudo se lleva a dos etapas de destilación y condensación. El primer paso se usa para separar el PCl_3 puro de los subproductos formados como cloruros orgánicos. Éstos son enviados a una segunda etapa que recupera prácticamente todo el PCl_3 contenido en ellos para reciclarlo al proceso y enviar los residuos líquidos a un incinerador (Ullmann, 2001c).

MANUFACTURA DEL CLORURO DE FOSFORILO

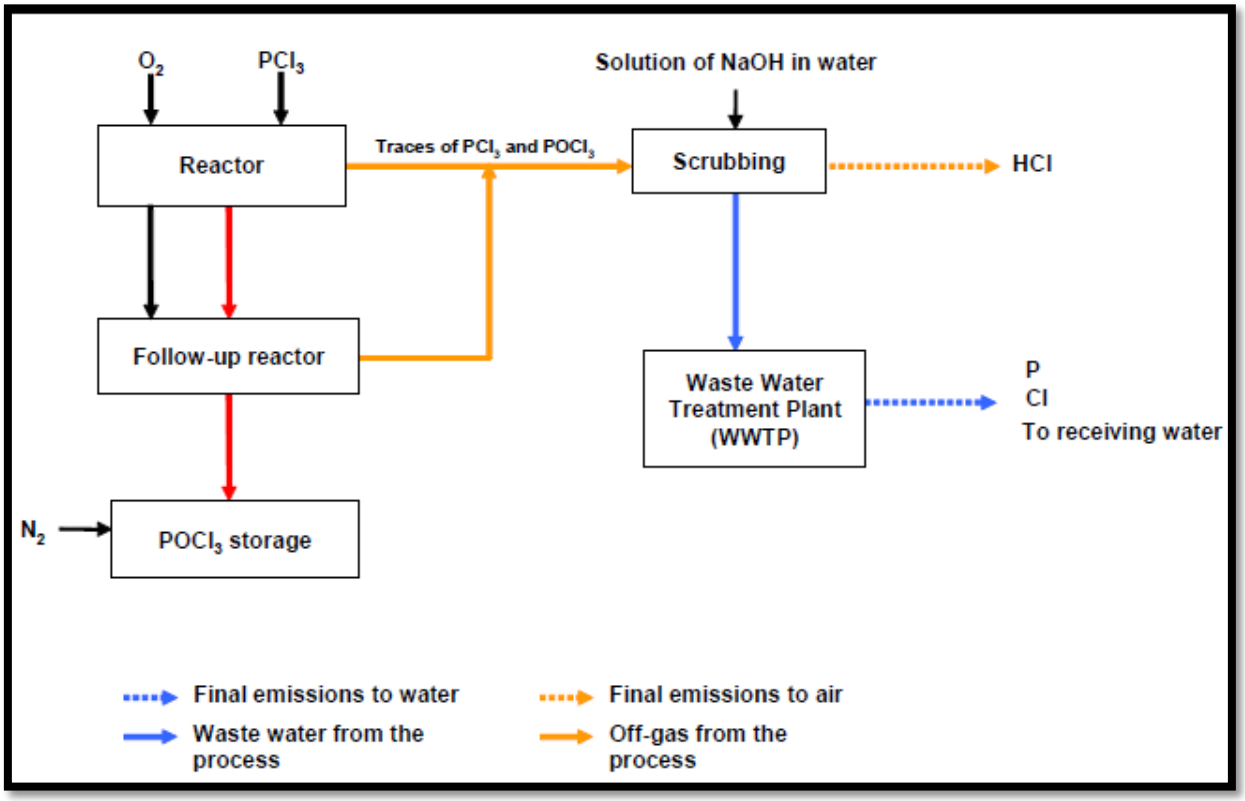


Figura 52. Proceso continuo, usado industrialmente para la obtención de cloruro de fosforilo, partiendo de PCl_3 y O_2, con sistema de control de emisiones. Arte de (BREF, 2007c) con información de (Ullmann, 2001c)

Se puede obtener en procesos continuos o por lotes. Industrialmente se manufactura en forma continua, operando dos reactores, los cuales están interconectados. El O_2 requerido para convertir el PCl_3 a $POCl_3$ primero se lleva a contracorriente al reactor

de seguimiento. El O_2 que no reaccionó se envía al de alimentación, asegurando así el consumo total de este gas. El avance de reacción es mayor al 99.9% referente al PCl_3. La presencia de impurezas en las materias primas del PCl_3 como Cu, Co y compuestos de azufre disminuye el avance de reacción. El producto se destila en fracciones para purificación posterior (Ullmann, 2001c).

Los gases de salida de los reactores contienen trazas de PCl_3 y $POCl_3$. Antes de ser descargados al aire, se llevan a un lavador alcalino. El agua residual de descarga se lleva a una planta de tratamiento de aguas (Ullmann, 2001c).

MANUFACTURA DEL PENTACLORURO DE FÓSFORO

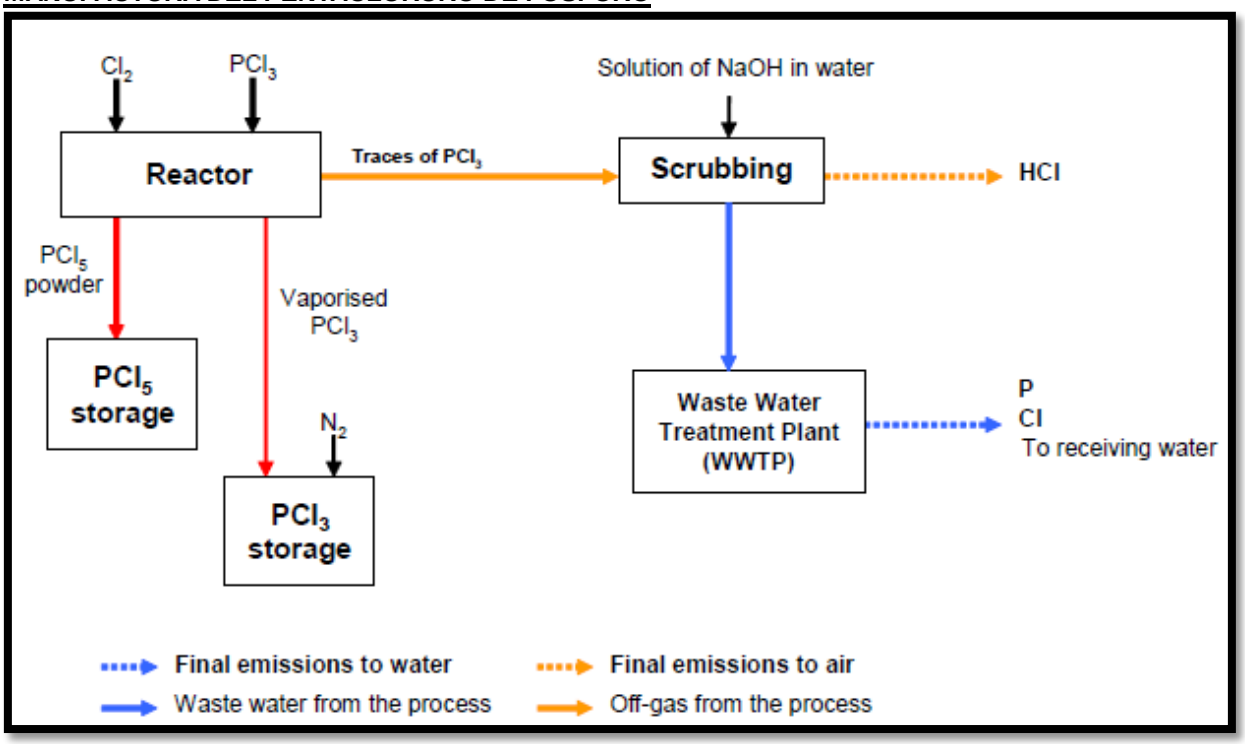


Figura 53. Proceso continuo, usado industrialmente para la obtención de pentacloruro de fósforo, partiendo de PCl_3 con sistema de control de emisiones. Arte de (BREF, 2007c) con información de (Ullmann, 2001c)

Se manufactura industrialmente haciendo reaccionar el tricloruro de fósforo con cloro. El calor de reacción es removido por el calor de vaporización latente del PCl_3 y por el enfriamiento indirecto del reactor. La conversión es prácticamente de 100%. El PCl_5 se descarga del reactor como un polvo amarillo fino y cristalino. El PCl_3 vaporizado se recupera y recicla al proceso productivo.

Los gases de salida del reactor contienen trazas de PCl_3. Antes de ser descargados a la atmósfera se hacen pasar por un lavador alcalino. El agua residual de éstos se lleva a una planta de tratamiento de aguas.

MANEJO DE MATERIAS PRIMAS (PARA LOS 3)

Para producir el PCl_3, se usa fósforo elemental que llega a la instalación en forma sólida, frecuentemente en carros de ferrocarril de 50 toneladas o en tanques contenedores ISO de 25 toneladas.

El fósforo elemental (P_4) se calienta con vapor mientras esta en el vagón o contenedor (el proceso de calentamiento dura aproximadamente 6 horas) y se transfiere líquido a los tanques de almacenamiento de la planta. Un sello de agua se mantiene permanentemente sobre el fósforo elemental líquido para evitar el contacto con el aire ya que este material se enciende espontáneamente al hacer contacto. Los tanques de almacenamiento de la planta se mantienen a 60ºC aproximadamente para asegurar que el fósforo elemental se mantenga líquido.

El cloro (Cl_2) se produce por lo regular en la misma instalación o en una muy cercana, enviándose mediante tubería a la planta de producción. Si no se produce cerca, se puede recibir por pipas o ferrocarril con el consecuente aumento de costo de transportar una sustancia tan peligrosa.

El PCl_3 y el O_2 son materias primas para la manufactura de $POCl_3$. El PCl_3 generalmente se sintetiza en la misma instalación o complejo químico y el O_2 es suministrado como insumo, también en muchas ocasiones de una planta de destilación de aire ubicada en el mismo complejo químico.

El PCl_3 es materia prima para el PCl_5 y generalmente se sintetiza en la misma instalación o complejo químico, algunas plantas tienen un suministro de este material por tren desde una instalación ajena.

El NaOH es el único insumo o químico auxiliar usado en estas instalaciones para el lavado de gases de salida.

ALMACENAMIENTO Y MANEJO DE PRODUCTOS (PCL_3, $POCL_3$, PCL_5)

El almacenamiento de PCl_3 y $POCl_3$ necesita mantener una atmósfera de N_2 en los tanques para evitar la entrada de humedad y aire. El PCl_3 y $POCl_3$ se bombean desde la granja de tanques de almacenamiento hacia tambores de acero o contenedores de pipa o ferrocarril para enviarlo a los consumidores.

MATERIALES DE EQUIPO

Generalmente son hechos de acero inoxidable, los reactores son aceros de alta aleación con níquel. El equipo de destilación es de hierro con tratamiento superficial o protegido con una película de material plástico.

CONSUMOS

Energía

Las reacciones ocurridas son muy exotérmicas, principalmente las del PCl3, la energía se disipa usando agua o aire de enfriamiento. La energía requerida para la operación es principalmente para el sistema de enfriamiento, que depende del volumen de producción y de la temperatura ambiente. No se tiene información más detallada sobre los consumos de esta industria.

Agua

El agua se usa dentro de la producción de cloruros de fósforo para el lavado de gases de salida, limpieza de la planta, enfriamiento indirecto de corrientes de proceso.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DEL ESTOS COMPUESTOS DE FÓSFORO

Emisiones al aire

El HCl es el contaminante principal emitido de este tipo de plantas. La mayor parte de las plantas de cloruros de fósforo producen los 3 productos descritos pero tienen un solo sistema de tratamiento y salida de gases. Lo que hace difícil determinar la cantidad de contaminantes provenientes de cada proceso, (BREF, 2007c).

En la producción de PCl_3, el gas de desecho se origina en el reactor y contiene trazas de PCl_3, el cual es abatido en el lavador. El volumen de este gas es muy reducido (40 a 100m^3/día), estimado como parte del total de la corriente de gases de desecho de la planta). Las emisiones finales contienen trazas de HCl. El venteo de gases desde la zona de almacenamiento y desde los vagones o contenedores de transporte se llevan a un lavador para eliminar los óxidos de fósforo generados (BREF, 2007c).

En la producción de $POCl_3$, el gas de desecho se origina en el reactor y contienen trazas de PCl_3 que es absorbido en el lavador alcalino. Las emisiones finales contienen trazas del HCl formado (BREF, 2007c).

Las emisiones de HCl de 3 plantas alemanas de estos 3 productos están en el intervalo de 3 a 15mg/Nm^3 en operación normal, con el proceso en condiciones de operación de estado estacionario. Hay que aclarar que la producción de estas sustancias no mantiene siempre el mismo ritmo, siendo necesario en ocasiones parar alguna de las líneas de producción (las plantas tienen de 2 a 4 para los diferentes productos). También se reporta que hay plantas que producen otros compuestos de fósforo en cantidades más reducidas (y con operación menos continua en el año) cuyas líneas de producción comparten sistemas de control de emisiones y salida de gases de desecho. Además generan otros compuestos contaminantes que no se mencionan aquí (BREF, 2007c).

Emisiones al agua

En la producción de PCl_3 se genera agua de desecho en el lavador de gases, este caudal se envía a una planta de tratamiento de aguas. El efluente se caracteriza por un contenido de cloruros y compuestos de fósforo orgánicos. Otros compuestos se generan dependiendo si el lavado es alcalino o neutro. La siguiente reacción ocurre en un lavador tipo neutro (BREF, 2007c):

$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

En un lavador alcalino se producen las siguientes reacciones, generando una carga para la planta de tratamiento de agua con fosfito ácido de sodio y cloruro de sodio. Las reacciones principales son las siguientes (BREF, 2007c):

$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

$$H_3PO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HPO_3 + 2H_2O$$

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

En la producción de $POCl_3$ y PCl_5 se generan aguas de desecho similares, en principio porque por lo general, los gases de salida de los 3 procesos comparten el sistema de control para tratar compuestos como los descritos en emisiones al aire (BREF, 2007c).

El volumen de agua de desecho de la producción de estos compuestos de fósforo varía mucho de un productor a otro, siendo menor a $10m^3$ por tonelada de fósforo elemental usado. Los contaminantes encontrados en el agua de desecho son de 0.5 a 2kg de P/ton de fósforo elemental usado o incorporado al producto y de 5 a 10kg de Cl/ton de fósforo elemental usado o incorporado al producto (BREF, 2007c).

Los cloruros por lo general pasan sin cambios por el tratamiento de aguas, el exceso de fosfatos se remueven mediante precipitación usando sales de aluminio o hierro de forma muy eficiente ya que las bacterias del tratamiento biológico por lo general no los consumen (BREF, 2007c).

Desechos sólidos

El fósforo elemental usado como materia prima contiene impurezas orgánicas e inorgánicas que salen del proceso de producción como desechos sólidos. Éstos salen en buena parte en el sistema de destilación de PCl_3. El contaminantes (impureza) más importante contenido en el fósforo elemental es el arsénico (As) que llega a constituir hasta el 0.5% en peso del material alimentado. Los lodos generados son considerados peligrosos y deben de ser tratados adecuadamente, generalmente por incineración. El volumen generado es entre 4 a 8kg/ton de fósforo elemental (BREF, 2007c).

La manufactura de $POCl_3$ no genera residuos sólidos siempre y cuando el PCl_3 sea de gran pureza (es así por lo regular). En la manufactura de PCl_5 no se generan residuos sólidos por la misma razón que en la de PCl_3 (BREF, 2007c).

PIGMENTOS INORGÁNICOS

Con la excepción del dióxido de titanio y el negro de humo, producidos en grandes cantidades, los pigmentos inorgánicos producidos industrialmente mediante procesos químicos (que son la mayoría de los usados) se consideran como especialidades químicas, (según la definición de la Unión Europea en sus documentos de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación).

Los pigmentos inorgánicos naturales o minería como la hematita goetita (base óxido de hierro) no se incluyen en el sector químico.

Los pigmentos son agentes que dan color que son prácticamente insolubles en el medio de la aplicación, mientras que los colorantes ("dyes" en inglés) son agentes que dan color y que son solubles en el medio de la aplicación. Los pigmentos inorgánicos son, por tanto, insolubles, de partícula fina, cuyas propiedades ópticas se basan en la absorción y (los pigmentos blancos también en la absorción no selectiva) de luz y en la reflexión de ésta también. Son física y químicamente estables y no son afectados por el vehículo o sustrato en donde se incorporan. Los pigmentos inorgánicos se clasifican según su uso como agentes de color en:

1. Pigmentos blancos. Como el ZnS, $BaSO_4$, ZnO etc.,
2. Pigmentos colorados Como los óxidos de hierro (rojos, naranjas, amarillos, cafés), azul de cobalto, sulfuro de cadmio, cromo amarillo, pigmentos inorgánicos complejos, pigmentos de vanadato de bismuto etc.,
3. Pigmentos negros como el óxido negro de hierro, cromo hierro negro etc.

Además, también se clasifican por la función que tienen en:

1. Pigmentos de almacenamiento magnético de datos como los óxidos de hierro, óxido de cromo, pigmentos de hierro metálico, pigmentos de ferrita de bario etc.
2. Agentes inhibidores de la corrosión. Fosfatos, boratos, cromatos etc.,
3. Pigmentos de interferencia. Basados en la mica y en el dióxido de titanio,
4. Pigmentos transparentes como el azul de cobalto y óxidos de hierro,
5. Pigmentos fosforescentes como los sulfuros de tierras alcalinas,
6. Agentes de volumen como el carbonato de calcio y la sílice sintética amorfa.

Casi todos los pigmentos inorgánicos son óxidos, sulfuros, oxi-hidróxidos, silicatos, sulfatos o carbonatos. Consisten generalmente en partículas con una composición química uniforme con excepción de los pigmentos de mezclas o de efecto, que incluyen diferentes sustancias.

USOS

Los principales usos de los pigmentos son en pinturas, barnices, plásticos, tintas de impresión para papel, textiles y cuero, materiales de construcción, cosméticos y cerámicos. Las siguientes propiedades son importantes para determinar su utilidad en una aplicación en particular.

- Propiedades fisicoquímicas generales como su estructura química, contenido de humedad, contenido de sal, contenido de sustancias solubles en agua y/o ácidos, distribución del tamaño de partícula, densidad y dureza.
- Resistencia a la luz, calor, condiciones climáticas y ataques químicos (manteniendo estables sus propiedades ópticas y anticorrosivas).

El siguiente recuadro resume los principales usos (por peso) de los pigmentos inorgánicos.

Recuadro 44. Principales aplicaciones generales de las familias más importantes de pigmentos inorgánicos en Europa Occidental, excluyendo al negro de humo y al TiO_2. Tomado de (BREF, 2007c)

Campo de aplicación	**Óxidos de hierro**	**Óxidos de cromo**	**Complejos inorgánicos**
Pinturas y barnices	29%	50%	30%
Materiales de construcción	60%	25%	5%
Plásticos	6%	10%	45%
Tintas para papel	2%	--	--
Cerámicos	1%	7%	20%
Otros usos	2%	8%	--

PRODUCCIÓN Y CONSUMO

El gran aumento en el consumo y manufactura de pigmentos inorgánicos sintéticos de hace unas cuantas décadas hasta ahora se debe principalmente a que la producción de pigmentos inorgánicos naturales (minados) no pudieron mantenerse respecto a la demanda creciente, proveniente de los sectores industriales ya mencionados (unos más que otros) (BREF, 2007c).

Para 1995 la producción de pigmentos inorgánicos (incluido el TiO2 y el negro de humo) fue de cerca de 5 millones de toneladas. Los principales productores fueron (y son aun) los Estados Unidos de América y Europa Occidental, cada uno con el 30% de la producción mundial. El siguiente recuadro resume la información sobre la producción de pigmentos por familia y su peso en el mercado.

Recuadro 45. Producción estimada de pigmentos inorgánicos en el mundo hacia el año 1995. Tomado de (BREF, 2007c)

Pigmento inorgánico	**Producción en kton/año**	**Porcentaje en el mercado**
TiO_2	3170	66
Óxidos de hierro (naturales y sintéticos)	720	15
Negro de humo	530	11

Pigmento inorgánico	Producción en kton/año	Porcentaje en el mercado
Litopón y ZnS	190	4
Cromatos	145	3
Óxido de cromo III	48	1
ZnO	Menos de 48	Menos de 1
Molidatos	Menos de 48	Menos de 1
Pigmentos de lustre (luster)	Menos de 48	Menos de 1
Pigmentos Inorgánicos complejos (CIC)	Menos de 48	Menos de 1
Hierro azul	Menos de 24	Menos de 0.5
Ultramarino	Menos de 24	Menos de 0.5

Nota del autor original: Algunos volúmenes pueden variar según la fuente consultada

En Europa, los principales productores de pigmentos inorgánicos mediante proceso químico (sintéticos) son Alemania, Italia y España, también hay producción reportada en Francia, Portugal y el Reino Unido (BREF, 2007c).

MANUFACTURA DE PIGMENTOS INORGÁNICOS

Dada la gran variedad de pigmentos inorgánicos (sintéticos), los procesos de producción en muchos casos, se han desarrollado de forma individual empleando el "saber cómo" (know how) particular de cada empresa (condiciones de proceso, materias primas, aditivos entre otros), el cual no se reporta. Sin embargo, las etapas generales de manufactura, principios y técnicas usadas se describen a continuación.

A pesar de que existen muchos procesos particulares para hacer una gran variedad de pigmentos inorgánicos sintéticos, existen dos principales actividades en todos ellos (BREF, 2007c):

- Síntesis del pigmento,
- Procesamiento del pigmento.

La siguiente figura muestra un esquema de proceso con las principales actividades divididas en síntesis y procesamiento.

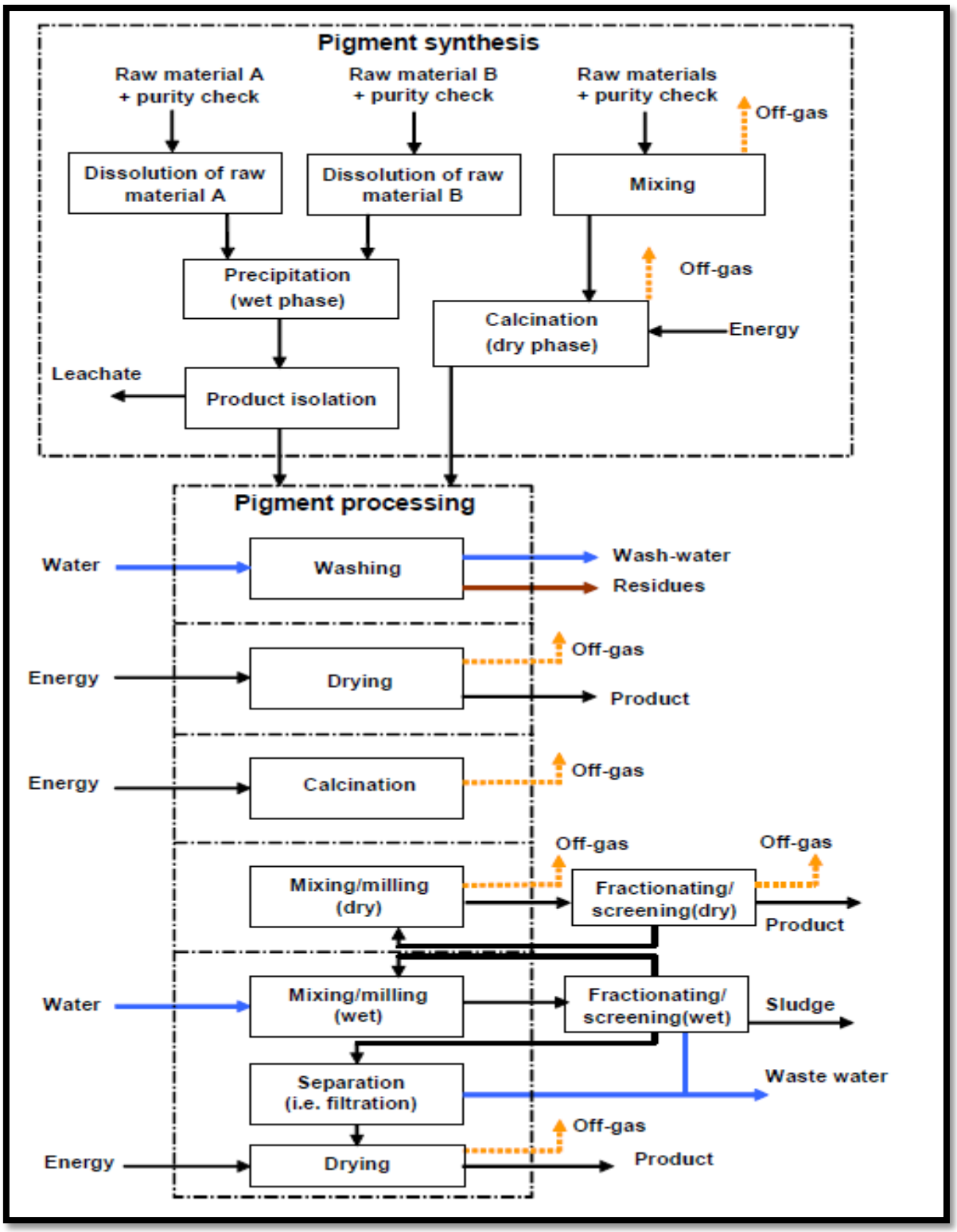


Figura 54. Esquema general de proceso de manufactura de pigmentos inorgánicos sintéticos, arte tomado de (BREF, 2007c)

Síntesis

Proceso húmedo de precipitación

El proceso húmedo se basa en la reacción de precipitación de las materias primas disueltas seguido del aislamiento del proceso. Después de los pasos necesarios para la purificación de los materiales. Las materias primas son disueltas individualmente en el agua, solución ácida o alcalina. Las soluciones son mezcladas para permitir la reacción de formación y precipitación del producto ya que su solubilidad es mucho menor que la de las materias primas. Después de esta etapa, el producto se deshidrata usando cámaras de filtrado, generando una lechada que contiene también residuos de las materias primas, subproductos de la reacción (principalmente sales) y en algunos casos, una parte del producto disuelto (BREF, 2007c).

El proceso húmedo se usa cuando las materias primas son solubles, como es el caso de muchos sulfatos metálicos, cloruros o hidróxidos. Para los óxidos, que son poco solubles, se recurre a la calcinación (BREF, 2007c).

En muchas tecnologías con base en la precipitación, se necesitan condiciones muy particulares en la solución (pH, fuerza iónica, etc.). Por lo que el agua de desecho resultante necesita tratarse antes de desecharse o reciclarse (BREF, 2007c).

Calcinación

Puede dividirse en descomposición térmica (o conversión) y en reacción de alta temperatura (BREF, 2007c).

En la descomposición térmica, la materia prima se descompone a altas temperaturas (entre 150 y 1300ºC según el producto), por ejemplo, la oxidación del sulfato de hierro con oxígeno para formar Fe_2O_3 y SO_3. Este proceso requiere de monitoreo estricto de la temperatura y tiempo de residencia de los materiales (BREF, 2007c).

En la reacción de alta temperatura, las materias primas reaccionan entre sí en fase sólida, lo que lleva a la formación del pigmento deseado. Esta reacción (o tipo de) ocurren entre 500 y 1400ºC, antes de los puntos de fusión de las materias primas individuales. Las materias primas usadas son esencialmente óxidos metálicos, hidróxidos o carbonatos y excepcionalmente otros compuestos de metales. En algunos casos, mineralizados (como los sulfatos, cloruros o fluoruros) se usan en cantidades menores, lo que levanta las emisiones de tales sustancias al aire (BREF, 2007c).

Los productos gaseosos de la reacción abandonan la cámara de reacción para ir a un sistema de control de emisiones y de salida a la atmosfera compartido, por lo que el gas de salida es una mezcla de contaminantes proveniente de varias cámaras que emiten sus gases a ritmos y volúmenes diferentes (BREF, 2007c).

Elección de ruta para productos y notas sobre la prevención y control de emisiones

El proceso húmedo de precipitación consume una gran cantidad de agua y por consiguiente genera una gran cantidad de agua de desecho mientras que la calcinación consume poca agua pero más energía. En el proceso húmedo, se puede reducir el impacto ambiental de forma importante al dar un tratamiento adecuado al efluente líquido del proceso, mientras que en la calcinación, el uso eficiente de energía y la minimización de emisiones es el principal camino. En muy raras ocasiones se pueden usar las dos formas de síntesis para un mismo producto, frecuentemente las especificaciones de calidad de éste imponen la ruta de síntesis del mismo (BREF, 2007c).

Procesamiento del pigmento

Los siguientes pasos o etapas se pueden realizar dentro de esta actividad (BREF, 2007c):

- Lavado de producto para eliminar subproductos generados (generalmente sales),
- Secado, utilizado generalmente después de la síntesis por precipitación,
- Calcinación para darle una estructura química diferente al producto,
- Mezclado/molienda para adaptar el tamaño de partícula del producto, (la molienda puede ser húmeda o seca) seguido de filtrado y tamizado. En el caso de molienda húmeda se adiciona una etapa de secado.

Las etapas anteriores no necesariamente se aplican para cada producto, la elección de qué se hace en cada caso depende de las siguientes condiciones (BREF, 2007c).

- La calidad del producto final,
- Las materias primas usadas,
- El proceso de síntesis usado.

Sin importar qué proceso de síntesis se usó, en algunos casos los pigmentos requieren de una etapa de lavado para eliminar sales solubles. Éste genera aguas de desecho muy cargadas con estas sales. Después del lavado, los pigmentos se tienen que secar usando calor. El secado térmico genera gases de salida y residuos de condensación. Debido a que los polvos finos de pigmentos tienden a aglomerarse, formando agregados, los cuales al enfriarse floculan formando aglomerados, en la salida del secador, el producto debe de ser molido para obtener un producto fino. El moler el producto en seco genera emisiones de polvos (BREF, 2007c).

El lavado, secado y triturado (o molido) se hace para productos como el amarillo de cromo, naranja de molibdato, azul hierro, amarillo cadmio, vanadato de bismuto y cromato de plomo, así como para pigmentos anticorrosivos como el cromato potásico de zinc, cromato de estroncio, fosfato de zinc y el de cromo. Para otros pigmentos de cadmio, se tiene una etapa adicional de calcinación para obtener la estructura química adecuada (BREF, 2007c).

Sistemas de medida y control de emisiones

Sin necesidad de analizar cada proceso en particular, la descripción general anterior permite ver el tipo de contaminantes producidos y los sistemas que ahora se conciben como parte del proceso para medir y controlar emisiones al medio ambiente.

Tratamiento de gases de desecho

Las principales fuentes de gases de desecho son los hornos (kilns rotatorios, de cámara o de túnel) así como los secadores y molinos, la selección de los equipos de control de emisiones depende principalmente de la composición de la corriente de gas. En el siguiente recuadro se muestra un resumen con la información de control de emisiones y composición de gases de desecho generados en esta industria (TWG-SIPI, 2003).

Recuadro 46. Tratamientos de gases de desecho generados en la producción de pigmentos inorgánicos sintéticos (TWG-SIPI, 2003)

Contaminante	**Fuente**	**Tipo de pigmento producido**	**Tratamiento de gases de desecho**
Polvos con metales pesados	Kiln Molino (en seco) Secador	-Inorgánicos complejos (CIC) -de óxidos de cromo III -de óxidos de hierro -de sulfuros de zinc	-Ciclones -Precipitadores electrostáticos -Lavadores alcalinos o neutros -Filtros de telas
SO_2	Kiln	-Inorgánicos complejos (CIC) -de óxidos de cromo III -de sulfuros de zinc	-Oxidador de SO_2 a SO_3 y lavado para recuperar H_2SO_4 como subproducto útil -Lavado alcalino
NOx	Kiln	-Inorgánicos complejos (CIC)	Usualmente no hay algún dispositivo especial de control
Fluoruros	Kiln	-Inorgánicos complejos (CIC) de zirconio	Lavado con cal, generando $CaSO_3$ y CO_2
Componentes orgánicos	Reactor	Óxidos de hierro (proceso Laux)	-Combustión -Condensación (para altas concentraciones de COVs) -Oxidación catalítica (para bajas concentraciones de COVs)

Tratamiento de aguas de desecho

En la producción de pigmentos inorgánicos sintéticos, el agua de desecho proviene de puntos de generación como (TWG-SIPI, 2003):

- Lavadores de gases,
- Licor madre,
- Lavado de producto.

- Lavado de recipientes y pisos.

Los efluentes de la manufactura de pigmentos inorgánicos sintéticos, mayormente en el caso de los procesos húmedos de síntesis, están cargados con los siguientes contaminantes (TWG-SIPI, 2003).

- Metales pesados disueltos (Pb, Cr, Co, Cu, Ni, Cd, Zn entre otros).
- Pigmentos suspendidos y otros productos insolubles de la reacción (como el $Cr(OH)_3$).
- Sales alcalinas formadas a partir de los ácidos usados.
- Materiales particulares, según el proceso de producción, como sulfuros, nitratos, nitritos, vanadato de bismuto, pigmentos de cadmio, fluoruros etc.

La composición del agua de desecho determina el tipo y secuencia de tratamientos para el efluente, las técnicas usadas pueden ser (TWG-SIPI, 2003):

- Concentración de aguas por evaporación o secado.
- Pretratamiento, en el caso de cargas pesadas de contaminantes con recuperación de materiales mediante precipitación y floculación, así como reciclado al proceso productivo.
- Tratamiento especifico (como la reducción de cromo IV).
- Neutralización y precipitación/floculación.

Para evitar problemas de toxicidad para peces en las descargas de complejos químicos, los efluentes de varios procesos se mezclan con otros menos cargados antes de ser descargados, algunas instalaciones descargan el efluente tratado en plantas específicas para un determinado proceso, hacia otra planta general de tratamiento de aguas antes de hacer la descarga al medio ambiente. Algunas reciclan prácticamente toda el agua usada solo reponiendo con agua fresca las purgas y otras pérdidas. La figura siguiente muestra un esquema de tratamiento de aguas de esta industria que ejemplifica bien el manejo de estos residuos (TWG-SIPI, 2003).

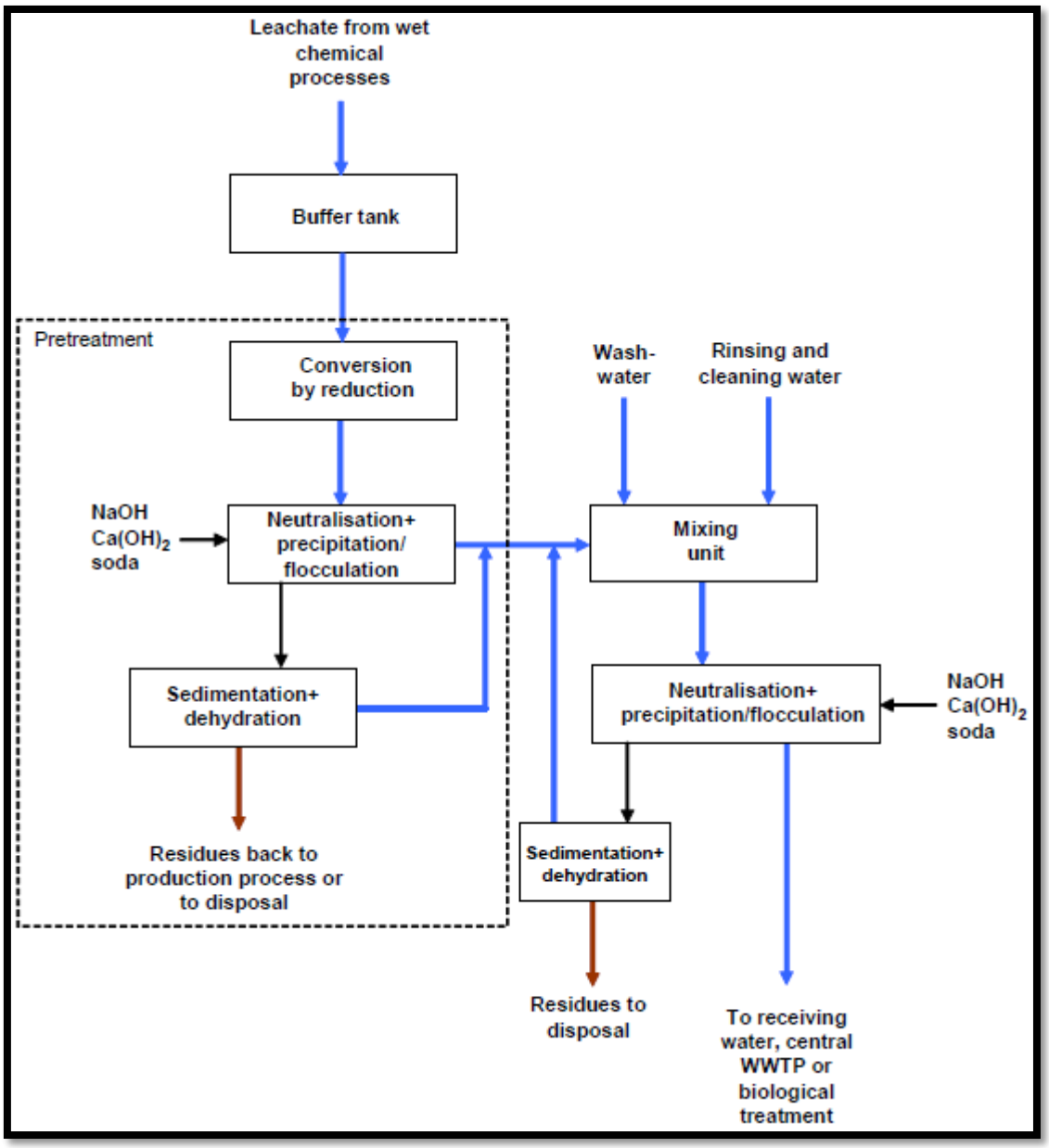


Figura 55. Esquema general de tratamiento de aguas residuales de la industria de pigmentos inorgánicos sintéticos, arte tomado de (BREF, 2007c)

Los residuos sólidos generados se filtran, deshidratan y reciclan generalmente al proceso productivo, si no es conveniente o factible hacerlo (por tener muchas impurezas o ser impurezas en sí) se dispone de ellos en un vertedero (TWG-SIPI, 2003).

Además del tratamiento de aguas de desecho, muchas empresas han tomado iniciativas de reducción del volumen generado de éstas mediante.

- Optimización de los procesos de lavado,
- Mejora de los métodos de lavado de gases,

- Mejora en la selección de materias primas (cuando es posible).

Consumos

Energía

El consumo depende del proceso utilizado, la tecnología empleada, asi como de las necesidades del mercado y la disponibilidad de fuentes de energía como el gas natural (TWG-SIPI, 2003).

Puesto que existe una gran variedad de procesos y productos, existe una gran variedad en los consumos. Los siguientes ejemplos, tomados de plantas reales en Europa dan una idea de los consumos, asi como de la variabilidad en el consumo de energía: Una planta productora de ZnS gasta energía eléctrica a razón de 5.75MWh/ton de pigmento (balance anual) siendo su principal punto de consumo de energía la calcinación en horno eléctrico y el secado, mientras que otra de aluminatos de estroncio gasta 39.07kWh de engría eléctrica por tonelada de producto (balance anual), utilizándola principalmente en una etapa de calcinación en horno eléctrico, molinos de bolas y tamizado. Una tercera, productora de pigmentos inorgánicos complejos gasta 1MWh/ton de pigmento (balance anual) en electricidad y 6.54MWh/ton de pigmento, siendo sus puntos de consumo una etapa de calcinación intermitente en kilns y una etapa de secado (TWG-SIPI, 2003).

Agua

Igual que la energía, el consumo de agua varía mucho de un producto a otro, de un proceso a otro, según la tecnología usada, las materias primas utilizadas y los detalles propios de cada planta o sitio de trabajo, de manera general se tiene información de que se consume entre 18 y 100m^3/ton de pigmento (TWG-SIPI, 2003).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE PIGMENTOS INORGÁNICOS

Emisiones al aire

Las emisiones de gases a la atmósfera generadas por plantas de pigmentos inorgánicos sintéticos por lo general provienen de todos los procesos que tienen, los cuales generan diferentes productos, la siguiente tabla sirve de ejemplo de emisiones medidas para diferentes contaminantes (TWG-SIPI, 2003).

Recuadro 47. Resumen de emisiones de contaminantes emitidos a la atmósfera de seis diferentes tipos de plantas productoras de pigmentos inorgánicos sintéticos. Con información de (TWG-SIPI, 2003)

	Pigmentos elaborados	Polvos	Cr	F	Pb	NH3	NOx	SO2	COVs	Zn	Fuente de generación	Tratamientos
1	Vanadato de bismuto y cormato de	1.2	0.109		0.513						-Secado -Triturado -Manejo	-lavador húmedo -filtro de tala

	Pigmentos elaborados	Polvos	Cr	F	Pb	NH3	NOx	SO2	COVs	Zn	Fuente de generación	Tratamientos
	Pb											
2	Óxido de hierro, cromato de Pb y pigmentos complejos inorg.	<3 <1.5 <1.5					<20	<16				-Lavador húmedo -filtro de tela -Disp de polvos
3	Óxidos de hierro y de cromo	<20 <5					<100					-Filtro de tela -PES -Filtro de tela
4	ZnS	50.78				0.16	0	0	0	11.75		-lavador húmedo (alcalino) -Filtro de tela
5	Aluminatos de estroncio	2.2				0	0	0	56	0		-Filtro de tela
6	Pigmentos complejos Inorg.	2 a 4		0.2 a 2		0	32 a 65					-ciclón -filtro de tela -filtro de tela y lavado con cal

Nota: Los valores están en mb/Nm^3 emitido

Emisiones al agua

Las descargas de agua, en la mayoría de los casos, corresponden al consumo de agua (al menos siguen la misma proporción), los contaminantes encontrados en dichas descargas varían con el producto, proceso, materias primas, tecnología usada y situación particular de cada planta, entre los contaminantes emitidos se encuentran sulfatos, nitratos, DQO, sólidos suspendidos, Al, Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Sb, Pb, cloruros, etc. las cantidades emitidas varían de una planta a otra en mayor grado que lo hacen las emisiones de contaminantes a la atmósfera (TWG-SIPI, 2003).

El documento de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea para la Industria Química Inorgánica Fina ofrece la información de emisiones de diferentes plantas de pigmentos inorgánicos sintéticos en Europa en su sección 6.1.3.1.3. (TWG-SIPI, 2003).

SILICONES

Los silicones o “poliorganosiloxanos” son un tipo especial de polímeros. A pesar de que son parcialmente orgánicos en composición, las moléculas de silicón difieren de aquellas que integran la mayoría de los polímeros en que la estructura principal no contiene carbono sino silicio y oxígeno, modificada con grupos orgánicos unidos a los átomos de silicio. En la mayoría de los productos industriales, estos grupos suelen ser metilos o fenilos.

Los silicones tienen muchas propiedades muy apreciadas. En general, los metil silicones tienen una estabilidad mayor a grandes temperaturas, radiación ultravioleta y al medio ambiente (intemperismo) que los polímeros orgánicos (base en carbono).

También tienen buenas propiedades dieléctricas, así como una baja dependencia de la temperatura de sus propiedades físicas.

Actualmente en el mercado, existen varios miles de productos de "silicón" y por lo general, en una planta o instalación de producción, se manufacturan más de mil productos diferentes. Ya que no es posible describir todos y cada uno de ellos, la descripción que se da en el presente documento se centra en el componente más importante industrialmente, conocido como polidimetilsiloxano (referido como PDMS). También hay otros silicones importantes que se mencionaran brevemente.

USOS DE LOS SILICONES

Los silicones tienen una gran variedad de aplicaciones. Se usan como selladores, aislantes eléctricos, lubricantes, elastómeros (en hules), recubrimientos impermeabilizantes y como aditivos en lacas, pinturas y cosméticos. La gran variedad de productos de silicón puede agruparse en 5 categorías principales.

1. Intermediarios,
2. Fluidos,
3. Especialidades (adhesivos, abrasivos, emulsiones/antiespumantes, aditivos para resinas y pinturas, estabilizadores de espumas, agentes impregnadores entre otros,
4. Elastómeros (hule curado con calor o "HCR", hule líquido de silicón o "LSR", aditivo para la vulcanización a temperatura ambiente o "RVT",
5. Selladores.

Desde el punto de vista del consumidor final, el mercado de silicones incluye varios miles de micro mercados, dependiendo de la aplicación en donde se usan los silicones.

ASPECTOS AMBIENTALES Y TOXICOLÓGICOS DEL USO DE LOS SILICONES

La toxicología de los silicones, especialmente la de los polidimetilsiloxanos (PDMS) ha sido estudiada arduamente ya que los silicones se usan en medicina y cosméticos. El comportamiento inerte de los silicones hacia seres de sangre caliente ha sido demostrado en una gran variedad de pruebas (Ullmann, 2001d).

El panel de expertos de la FAO (organización para la agricultura y alimentación) y la OMS (Organización mundial de la salud) determinó que un consumo de 1.5mg de PDMS por kilogramo de peso en la forma de aditivos para alimentos no genera ningún tipo de problema o efecto indeseado (para humanos) (Ullmann, 2001d).

En el caso de polisiloxanos organofuncionales, los efectos tóxicos no se pueden evitar, por la reactividad de los grupos funcionales. Los polisiloxanos que contienen grupos de trifluoropropilo forman productos tóxicos cuando se descomponen por calentamiento arriba de los 280ºC. Las condiciones de uso toman estos aspectos en cuenta (Ullmann, 2001d).

Los siloxanos líquidos y volátiles entran al medio ambiente como resultado de su uso. Llegan al suelo contenidos en lodos y efluentes acuosos aunque no tienen un efecto dañino en seres vivos y con el tiempo se degradan formando sílice, dióxido de carbono y agua. Por lo tanto se asume que no representan un riesgo para el medio ambiente (Ullmann, 2001d).

Los metil siloxanos volátiles tienen una reactividad fotoquímica insignificante, por lo que prácticamente no contribuyen a la formación de ozono troposférico (dañino), los metilclorosilanos usados en la producción de metil siloxanos son sustancias que, si se emiten en aire, podrían contribuir a la formación del ozono troposférico (Ullmann, 2001d).

PRODUCCIÓN

La manufactura de siloxanos primarios (como el PDMS y polimetilsiloxanos) en Europa se concentra en Alemania con una capacidad de 195,000 toneladas por año, en 3 plantas, en Francia con 100,000 toneladas por año en una planta y en el Reino Unido con 130,000 toneladas por año en una planta. Totalizando 425,000 toneladas por año para el año 2004.

El mercado mundial de silicones es poco mayor de 2 millones de toneladas con un valor cercano a 8000 millones de euros. Entre 1995 y 1998 el crecimiento promedio de la producción fue de cerca del 6% anual, la mayor parte gracias al desarrollo de esta industria en Asia (India y China principalmente).

MANUFACTURA DE SILICONES

Los metilclorosilanos son los precursores más importantes en la síntesis de silicones, involucrados en más del 90% de la producción total de silicones por lo que se mas adelante se verá cómo es que se sintetizan estos precursores (Ullmann, 2001d).

La producción industrial de silicones a nivel comercial se basa en la síntesis del metilclorosilano mediante el proceso conocido como Müller-Rochow desarrollado en 1942. En este proceso, los metilclorosilanos (una mezcla de la que se deriva posteriormente los organoclorosilanos) se sintetizan mediante una reacción con silicio elemental con cloruro de metilo (CH_3Cl) con la ayuda de un catalizador de cobre. El CH_3Cl se genera haciendo reaccionar metanol (CH_3OH) con ácido clorhídrico (HCl). Los metilclorosilanos se destilan para purificarlos y separarlos. El más importante es el dimetildiclorosilano. La hidrólisis (o metanólisis como alternativa) del dimetildiclorosilano, seguida de la policondensación, lleva a la formación de polímeros de silicio. En Europa se produce PDMS exclusivamente mediante el proceso de hidrólisis. Otro método para sintetizar $SlCl_4$ y $HSiCl_3$ es mediante la hidrocloración del silicio. Las principales etapas de proceso son (Ullmann, 2001d):

- Reacción con HCl o FeSi en un reactor de lecho fijo,

- Enfriamiento y remoción de sólidos de la reacción,
- Evaporación y destilación.

La producción de silicones como proceso, es un poco más complicado que otras actividades del sector químico, los principales pasos o etapas que se llevan a cabo son los siguientes (Ullmann, 2001d):

- Síntesis de cloruro de metilo,
- Triturado del silicio metálico o elemental,
- Síntesis directa (síntesis de Muller-Rochow),
- Destilación,
- Hidrólisis/condensación o metanólisis,
- Síntesis de los polímeros (polimerización en equilibrio o poli condensación).

Los 5 primeros pasos llevan a la síntesis del PDMS que posteriormente es procesado en miles de productos de silicón en etapas posteriores. La siguiente figura muestra las etapas de proceso para manufacturar silicones (Ullmann, 2001d).

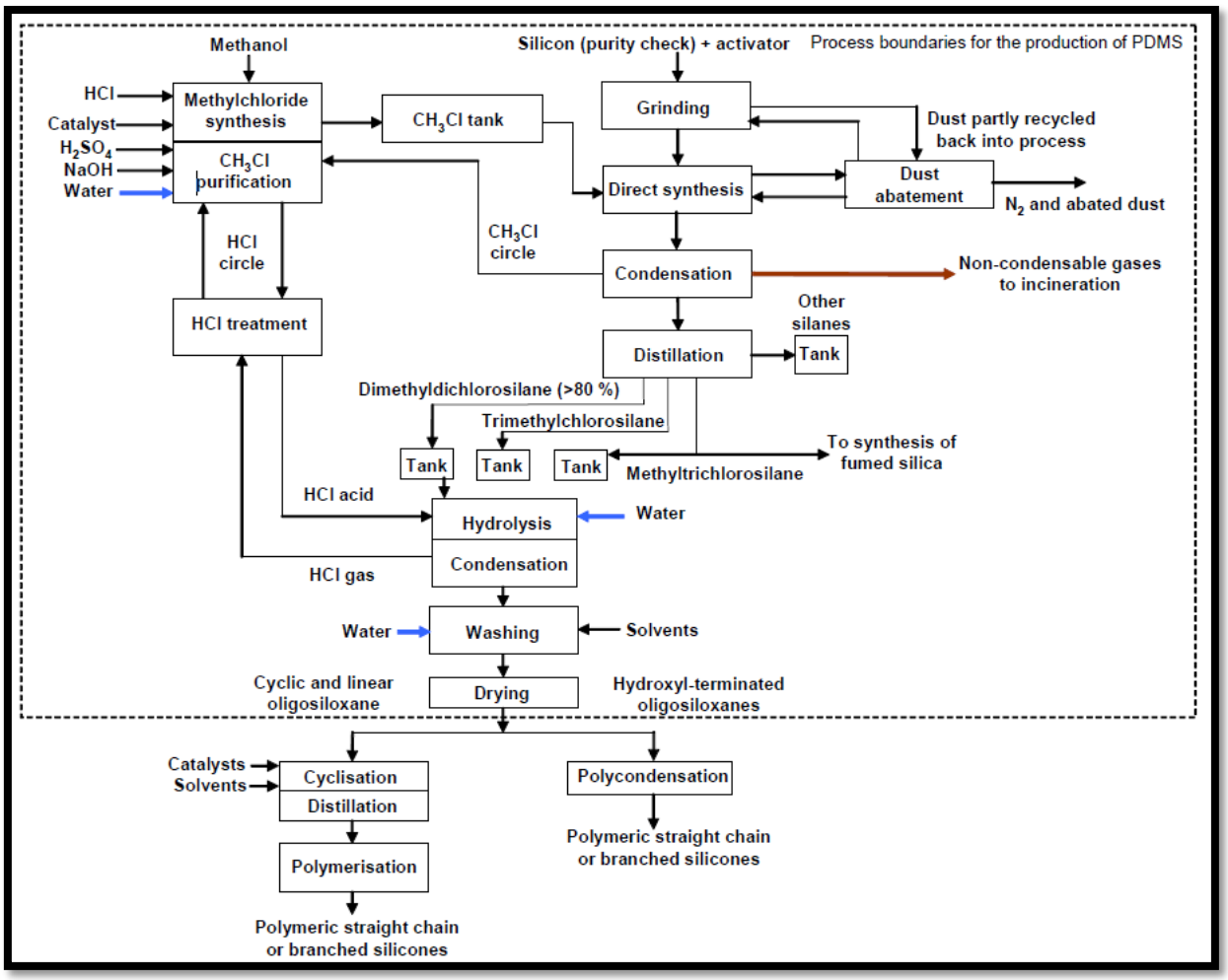


Figura 56. Etapas de producción llevadas a cabo en la manufactura de múltiples productos de silicón. Arte de (BREF, 2007c)

Insumos y servicios utilizados

Esta industria requiere de una serie de insumos y servicios que en conjunto son indispensables para operar, estos incluyen (BREF, 2007c):

- Nitrógeno (N_2) para inertizar ciertas etapas de proceso y bombear silicio elemental,
- Gas natural o algún otro combustible para producir vapor o para calentamiento con aceite térmico y para el incinerador de venteos,
- Aceite térmico por transferencia de calor en la síntesis directa,
- Vapor,
- Electricidad,
- Refrigeración para crio condensación,
- Ácido sulfúrico,
- NaOH o Na_2CO_3.

Manejo y almacenamiento de materias primas y químicos auxiliares

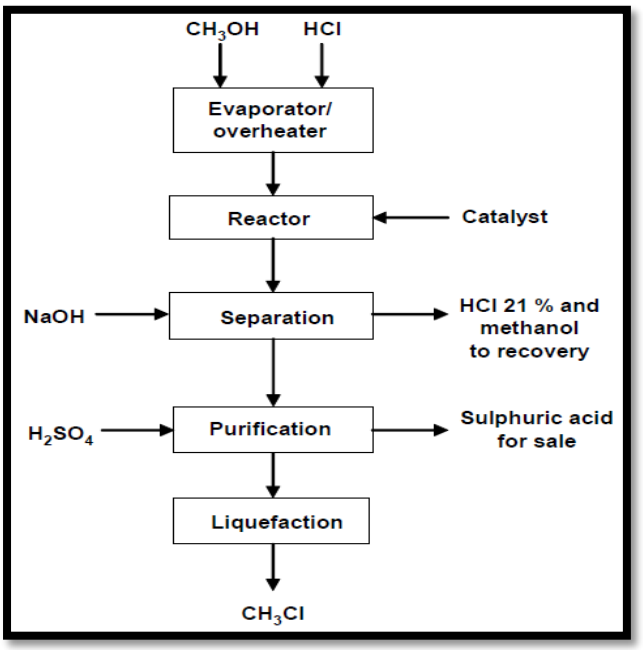
Las materias primas principales para la producción de silicones son el HCl y el metanol, los químicos auxiliares (insumos) incluyen catalizadores (de cobre en la síntesis directa), activadores y solventes (BREF, 2007c).

El silicio elemental (también llamado “metálico”) con una pureza mayor al 98% se entrega en la planta en forma de pellets mediante camiones. Los pellets se descargan en un área de almacenamiento cerrado o directamente en un silo. Mediante cargadores o dispositivos de transporte mecánicos se lleva el silicio elemental del área de carga al molino. Una vez que se ha tamizado, el material adecuado se almacena y procesa en un sistema cerrado en atmósfera inerte (con nitrógeno). Otros materiales sólidos (como el catalizador) se entregan en tambores o sacos (BREF, 2007c).

Los materiales líquidos usados en la producción de siloxanos se guardan en tanques y se manejan en sistemas cerrados de tuberías en atmósfera inerte con nitrógeno (BREF, 2007c).

Síntesis de cloruro de metilo

El cloruro de metilo (CH_3Cl) se sintetiza a partir del metanol (CH_3OH) y del cloruro de hidrógeno (HCl) en fase gas o líquida. El catalizador usado varía según el proveedor (Al_2O_3, $ZnCl_2$). Las temperaturas de operación varían de 150 a 200ºC y la presión de 2 a 3bar. El cloruro de hidrógeno usado en esta síntesis se puede recuperar parcialmente mediante hidrólisis (ver más adelante).



La **figura 57.** Síntesis de cloruro de metilo. Arte de (BREF, 2007c)

La conversión del metanol es entre el 98 a 99%. Un subproducto es el dimetil éter. El cloruro de hidrógeno sin reaccionar (1 a 2%) se descarga como ácido clorhídrico junto con el agua generada en la reacción. Algunas plantas se recuperan el HCl y el metanol sin reaccionar para reciclarlos al proceso (BREF, 2007c).

Las trazas de HCl en el vapor, agua y un pequeño volumen de dimetil éter se absorben en ácido sulfúrico, el cual puede recuperarse en una planta especializada para tal fin (BREF, 2007c).

El cloruro de metilo (CH_3Cl) se licua mediante crio condensación y luego se envía a tanques de almacenamiento que alimentan al proceso de síntesis. También se puede licuar el CH_3Cl mediante compresión y enfriamiento con agua (BREF, 2007c).

Triturado del silicio

El polvo de silicio es la materia prima esencial para hacer silicones. La tecnología de síntesis directa determina el tamaño de partícula requerido. Usualmente el molino cuenta con un sistema de tamizado y recirculación de materiales para controlar la distribución de tamaños de partícula. La molienda se lleva a cabo en atmósfera inerte y otras medidas de seguridad para prevenir explosiones (BREF, 2007c).

Síntesis directa

En el proceso Müller-Rochow, el silicio elemental en polvo reacciona con cloruro de metilo en un reactor de lecho fluidizado (con catalizador de cobre) para producir dimetildiclorosilano (con un avance de reacción mayor al 78%) según la siguiente ecuación (BREF, 2007c):

$$\mathrm{Si} + 2\mathrm{CH_3Cl} \xrightarrow{\mathrm{Cu}} (\mathrm{CH_3})_2\mathrm{SiCl_2}$$

Las temperaturas de operación son entre 280 y 330ºC. Las impurezas contenidas en el silicio elemental y el catalizador usado tienen una gran influencia en la reacción química. Los detalles y especificaciones técnicas del proceso son considerados como confidenciales (BREF, 2007c).

Los subproductos principales de la reacción son el metiltriclorosilano (CH_3SiCl_3 de 5 a 12%) y el trimetilclorosilano ($(CH_3)_3SiCl$ de 2 a 4%), otros subproductos son el metihidrogendiclorosilano (CH_3HSiCl_2), dimetilhidrogenclorosilano ($(CH_3)_2HSiCl$), tetrametilsilano ($(CH_3)_4Si$), tetraclorosilano ($SiCl_4$), disilano, trisilano y otros compuestos libres de silicio (BREF, 2007c).

La mezcla de silicio, cobre y otros cocatalizadores (el detalle de su composición es confidencial) se alimenta continuamente al reactor de lecho fluidizado junto con cloruro de metilo sobrecalentado (cloruro de metil líquido que fue evaporado antes de ser sobrecalentado). Las partículas de silicio son menores a un milímetro, por lo que no es necesario llevar a cabo la separación de producto ni se generan emisiones de algún tipo (BREF, 2007c).

El gas de salida de la reacción se compone de dimetildiclorosilano, de otros subproductos y del cloruro de metilo que no reaccionó. Se usan ciclones y filtros de bolsas para capturar los polvos (mezcla de silicio, cobre y otras impurezas) y

garantizar que solo los gases sigan adelante. Los sólidos capturados son reciclados al reactor, al menos en parte (BREF, 2007c).

Los productos gaseosos libres de polvos pasan a través de condensadores para recuperar el cloruro de metilo que no reaccionó y reciclarlo al proceso. La mayor parte de los incondensables (principalmente nitrógeno, hidrocarburos ligeros y pequeñas cantidades de cloruro de metilo) se llevan a un sistema de quemadores elevados (o antorchas) para ser incinerados (BREF, 2007c).

La síntesis directa produce energía aprovechable que se recupera parcialmente y utilizad en la etapa de destilación (BREF, 2007c).

Destilación

Los metilclorosilanos se obtienen mediante un sistema de destilación integrado por varias columnas que producen metilclorosilanos de alta pureza como (BREF, 2007c):

- Dimetilclorosilano 78 a 90%,
- Metiltriclorosilano 5 a 12%,
- Trimetilclorosilano 2 a 4%,
- Metilhidrogenodiclorosilanos 2 a 5%,
- Dimetilhidrogenoclorosilanos <1%,
- Tetrametilsilano <1%,
- Tetraclorosilano <1%.

Dada la exigencia de alta pureza en los productos, algunas separaciones difíciles requieren de columnas verdaderamente grandes, con muchas etapas de equilibrio (BREF, 2007c).

La separación del metilclorosilano de la mezcla es intensiva en energía (utiliza mucha). La diferencia de puntos de ebullición entre los dos productos principales, el dimetildiclorosilano y el metilclorosilano es de 4ºC (BREF, 2007c).

Tomando en cuenta la alta reactividad de los clorosilanos, los cuales hidrolizan fácilmente al contacto con el agua, formando HCl, el proceso se lleva a cabo en ambiente cerrado y controlado para evitar cualquier entrada de humedad al proceso (BREF, 2007c).

Hidrólisis/condensación o metanólisis

Después de separar los diferentes productos y subproductos mediante la destilación, el dimetildiclorosilano se hidroliza para producir polidimetilsiloxano (PDMS). El átomo de cloro en el metil-clorosilano se reemplaza por un grupo hidroxilo (OH), el cual es la base de futuras reacciones de condensación para producir siloxanos de mayor peso molecular (BREF, 2007c).

La hidrólisis completa del dimetildiclorosilano lleva a la formación de una mezcla de oligómeros, consistentes en dimetilsiloxanos cíclicos y en dimetilsiloxanos hidroxilados lineales (BREF, 2007c).

La hidrólisis completa con agua, o con una mezcla de metanol y agua, se lleva a cabo de forma continua en fase líquida con HCl saturado o en fase gas. La hidrólisis fase liquida da oligómeros cíclicos y lineales del dimetilsiloxano (la tasa depende de las condiciones). Los productos de siloxano que son insolubles en agua, se separan y purifican posteriormente. La siguiente figura muestra el proceso de hidrólisis antes descrito (BREF, 2007c).

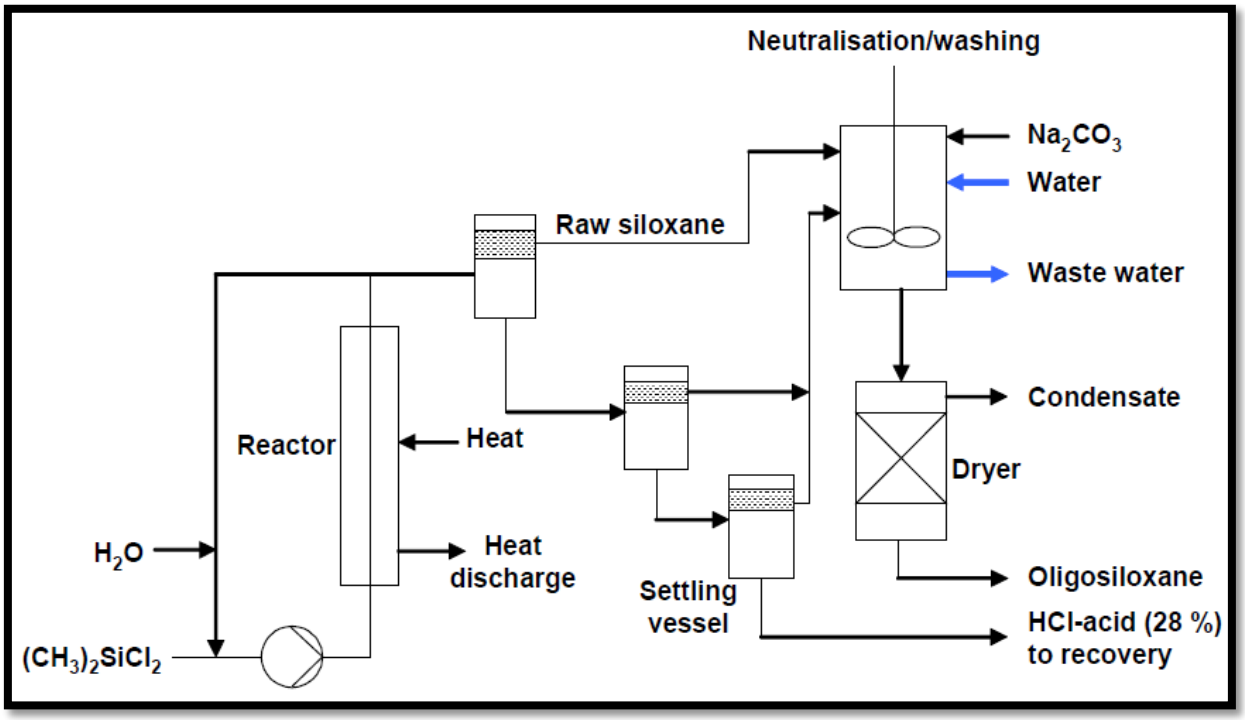


Figura 58. Proceso de hidrólisis del dimetildiclorosilano, con equipos para lavado y separación de productos, secado y envío de HCl a recuperación. Arte de (BREF, 2007c)

La hidrólisis genera una mezcla hiperazeotrópica de HCl, la cual se recicla para recuperar HCl que en usa directamente en la síntesis de cloruro de metilo. La solución acuosa de HCl obtenida también puede ser vendida dependiendo de las condiciones de mercado y la calidad ofrecida. En muchos casos, la recuperación solo es rentable para grandes volúmenes y de ser el caso, está completamente integrada al proceso. Para pequeñas plantas en las que no es rentable la recuperación y tampoco es posible la venta, el ácido se neutraliza y se descarga (BREF, 2007c).

Síntesis de los polímeros

En la síntesis de polímeros, el PDMS forma diferentes estructuras dependiendo del proceso y las condiciones de polimerización. Existen más de 4000 productos que

pueden ser manufacturados en una sola planta partiendo del PDMS. Los polímeros de silicio o silicones pueden ser sintetizados principalmente por dos vías, dependiendo del producto final requerido (BREF, 2007c). Estas son:

- Polimerización en equilibrio,
- Policondensación.

Polimerización por equilibrio. En la reacción de ciclación, la polimerización en equilibro se utiliza para convertir dimetilsiloxanos cíclicos en cadenas de polidimetilsiloxano (BREF, 2007c).

Así como los productos de la hidrólisis son siloxanos lineares y cíclicos, la mezcla de oligómeros debe de ser destilada o convertida en su totalidad en moléculas cíclicas. Esto se logra mediante el calentamiento de la mezcla con KOH u otros catalizadores en una mezcla con solventes. La catálisis lleva a una reacción de equilibrio, en donde los enlaces de Si-O-Si son reformados (Ullmann, 2001d).

Los dimetilsiloxanos muy volátiles son continuamente removidos del seno de la reacción mediante destilación, el equilibro se mueve a favor del siloxano cíclico deseado a tal grado que toda la mezcla es convertida en dimetilsiloxano. Las impurezas trifuncionales permanecen en la solución (BREF, 2007c).

De la mezcla de organosiloxanos simples obtenida, se destila (remueve) octametilciclotetrasiloxano (denominado D4) ultrapuro, que puede usarse para la polimerización. Otros ciclosiloxanos son reciclados a la etapa de equilibrio o vendidos como productos finales (Ullmann, 2001d).

La polimerización del D_4 se puede llevar acabo de forma aniónica o catiónica. La polimerización aniónica con hidróxidos de metales alcalinos, especialmente KOH, es de gran importancia industrial actualmente. En el caso de la presencia de KOH y agua, los organosiloxanos cíclicos son convertidos, vía un producto intermediario, en cadenas lineales de polidimetilsiloxanos con terminación en grupos hidroxilo. Después de la neutralización de la mezcla, los ciclosiloxanos se separan por destilación. Otras materias primas se pueden añadir para obtener polímeros funcionalizados con propiedades altamente específicas (Ullmann, 2001d).

La polimerización catiónica de ciclosiloxanos se hace con ácidos protónicos fuertes de Lewis. Usando como catalizador el ácido sulfúrico.

Policondensación. Se realiza con oligómeros lineales hidroxi terminados. Esta reacción ocurre a temperaturas normales o ambientales en presencia de un catalizador ácido como el cloruro fosfonitrílico y se completa mediante neutralización. La policondensación genera un pequeño volumen de agua, la cual se remueve mediante destilación al vacio y se descarga como agua de desecho (Ullmann, 2001d).

De forma análoga a la manufactura de polisiloxanos a partir de dimetildiclorosilano, los siloxanos ramificados pueden generarse por la adición de unidades tri y/o tetra funcionales. La viscosidad de los polisiloxanos se incrementa significativamente con el incremento de la ramificación. En algunos casos, es necesario adicionar solventes para fluidificar productos muy viscosos. La clase de siloxanos obtenidos dependen del peso molecular y de qué tan ramificada esté la red molecular. Los principales productos obtenidos por esta vía son silicones fluidos, resinas, elastómeros y emulsiones (Ullmann, 2001d).

Consumos

Los consumos de materias primas, insumos, agua y energía para la producción de silicones se muestran esquemáticamente en la siguiente figura, en la que se marca los límites de producción del PDMS. En Europa, prácticamente todas las plantas que lo producen siguen el mismo esquema. Debido a la gran diversidad de productos finales (más de 4000) los procesos de policondensación y polimerización en equilibrio se tienen que considerar como etapas individuales para cada caso que no pueden compararse entre sí directamente (BREF, 2007c).

Materias primas e insumos. En la síntesis directa, de un 85 a 95% de silicio elemental se convierte en monómeros de metilclorosilano, de los cuales 78 a 90% son dimetildiclorosilanos. La reacción de hidrólisis es muy cuantitativa. El HCl y el metanol se consumen en una proporción mayor al 94%. El consumo de catalizadores en la síntesis directa es del 1 a 4% en peso respecto al consumo de silicio (BREF, 2007c).

Energía. Se utiliza gas natural, electricidad y vapor (1.2bar, 6bar, 10bar, 30bar). La electricidad se usa para mover bombas, compresores, agitadores y otros motores eléctricos. El proceso de síntesis directa es un productor neto de energía la cual es recuperada y convertida en vapor usado para la destilación principalmente. El gas natural se usa para operar los quemadores elevados (BREF, 2007c).

El consumo de energía para la destilación esta optimizada mediante la metodología conocida como “pinch”. El consumo de electricidad para manufacturar PDMS es de 23 a 30MJ/kg de PDMS. El consumo de vapor es más difícil estimar ya que el balance de este insumo involucra a todo el complejo químico en donde se encuentran las plantas de silicones, además de incluir sistemas de recuperación de energía y configuraciones únicas para cada planta, (BREF, 2007c).

Agua. El agua se utiliza para lavar gases de salida, la reacción de hidrólisis del dimetildiclorosilano, limpieza de equipos, enfriamiento de corrientes de proceso, lavado del PDMS. EL consumo específico máximo reportado es de cerca de 20m^3/ton de PDMS obtenido como producto (BREF, 2007c).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE SILICONES

Emisiones al aire

Las emisiones al aire se muestran más claramente (que una extensa explicación) en la siguiente figura.

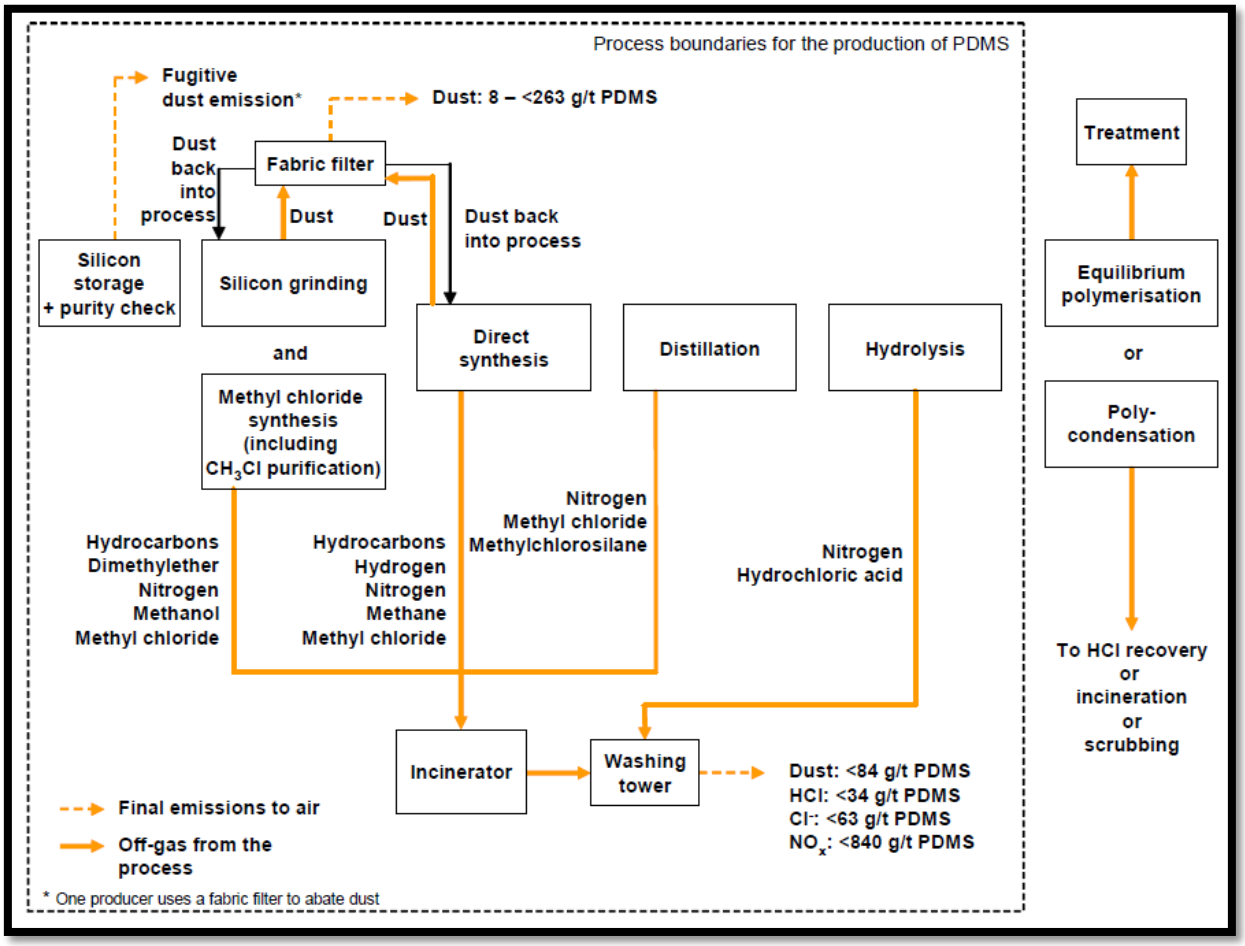


Figura 59. Principales puntos de emisión a la atmósfera provenientes de la manufactura de silicones, (enfocándose en el PDMS). Los procesos de polimerización en equilibrio y policondensación no se incluyen por ser muy específicos para cada producto y no poderse agrupar en un solo esquema. Arte tomado de (BREF, 2007c)

Las pilas de materiales sólidos (como el silicio) pueden ser una fuente de emisiones difusas de polvos (BREF, 2007c).

El **gas de salida de la molienda, almacenamiento y manejo del silicio** puede contener polvos arrastrados, por lo que se lleva a filtros antes de descargarse a la atmósfera. La concentración de polvos después del tratamiento generalmente está en el intervalo de concentración de 8 a 263g/ton de PDMS (equivalentes a 10 a 50mg/Nm^3). Los polvos recuperados se reciclan al proceso (BREF, 2007c).

El **gas de salida de la síntesis y purificación del cloruro de metilo** consiste principalmente en nitrógeno diatómico (87 a 89%) y de dimetil éter (10%), cloruro de metilo (1 a 3%), metanol y trazas de otros hidrocarburos. Dada la presente composición, esta corriente se tiene que tratar en una unidad de incineración. Después de la incineración, la corriente de gases se lleva a una torre de lavado que tiene condiciones alcalinas para minimizar la emisión de polvos y especies cloradas (BREF, 2007c).

El **gas de salida de la síntesis directa** consiste principalmente de nitrógeno (70 a 80%), metano (10 a 20%), hidrógeno (5%), hidrocarburos (1 a 2%) y cloruro de metilo (1%). Dada la composición de esta corriente, ésta se lleva a un incinerador.

El **gas de salida de la destilación** contiene nitrógeno, cloruro de metilo y metilclorosilanos. Dada su composición, la corriente se lleva a un incinerador o en ocasiones solo a un lavador con agua antes de descargarse a la atmósfera (BREF, 2007c).

El **gas de salida de la hidrólisis** contiene principalmente nitrógeno y HCl. El gas se trata en una torre de lavado para eliminar el HCl (BREF, 2007c).

El **gas de salida de la poli condensación** puede variar significativamente en composición, sobre todo en el caso de sintetizar productos de alto peso molecular. El siguiente equipo de control de emisiones puede ser necesario según el caso.

- Si el gas de salida contiene HCl puede ser necesario equipos de lavado de gases para recuperarlo y reciclarlo,
- Si hay una carga grande de hidrocarburos (más del 5%) y silanos (más del 5%), la corriente se incinera,
- Si hay una baja carga de siloxanos e hidrocarburos, la corriente se lleva a un lavador. El agua de desecho se descarga a una planta de tratamiento de aguas.

Emisiones al agua

Las principales fuentes de agua de desecho del proceso son la síntesis de cloruro de metilo, la síntesis directa y la hidrólisis/condensación con la subsecuente purificación. La siguiente figura resume claramente las fuentes de emisión al agua y las emisiones de diferentes contaminantes (BREF, 2007c).

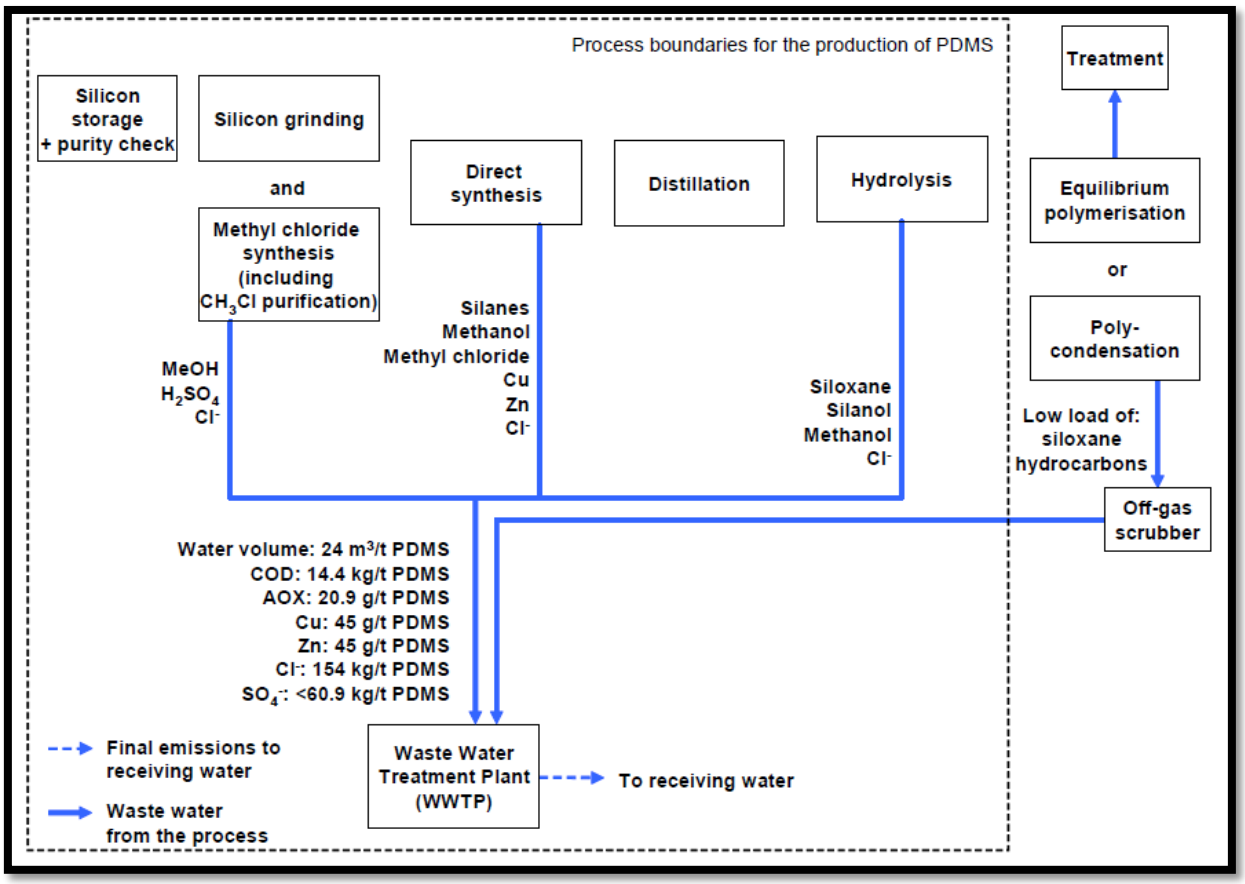


Figura 60. Principales puntos de emisión al agua y emisiones de contaminantes provenientes de la manufactura de silicones, enfocándose en el PDMS. Las emisiones son las máximas reportadas, no se incluye el detalle de la emisión de los procesos de polimerización y policondensación. Arte tomado de (BREF, 2007c).

El agua de desecho se trata en dos etapas: La proveniente del proceso de producción del PDMS se pre trata mediante precipitación/floculación seguida de sedimentación para remover metales pesados y aceites. Después el agua es purificada en un tratamiento biológico junto con el agua de otras etapas de producción. En un caso, se trata fuera del sitio en una planta de tratamiento de aguas municipales (BREF, 2007c).

Los principales contaminantes orgánicos presentes en el agua de la síntesis directa son siloxanos, metanol y cloruro de metilo. Los principales contaminantes orgánicos de la hidrólisis y síntesis de cloruro de metilo son siloxanos, silanol, metanol. Los contaminantes inorgánicos provienen de los aditivos usados y los catalizadores, los principales son Cu (menos de 0.5mg/L después de la sedimentación), Zn (menos de 2mg/L después de la sedimentación), cloruros y sulfatos (BREF, 2007c).

Los contaminantes que quedan después de la sedimentación son una mezcla de residuos orgánicos y metales. Los lodos generados son espesados antes de disponer de ellos mediante incineración o de ser enviados a empresas especializadas de manejo de residuos (BREF, 2007c).

La purificación del agua de desecho se lleva a cabo con procesos biológicos, normalmente en combinación con el agua de otras etapas de manufactura o junto con aguas municipales (BREF, 2007c).

Desechos sólidos y subproductos

Los principales subproductos generados son el H_2SO_4 proveniente de la síntesis de cloruro de metilo, mismo que se puede vender o usar internamente. El metiltriclorosilano, derivado de la síntesis directa, que se puede usar internamente o vender como subproducto para la síntesis de sílice pirogénico o de silicones especiales, el trimetilclorosilano, derivado de la síntesis directa, que se usar internamente puede vender (para la síntesis del hexametildisilazano o de silicones especiales), otros silanos, también derivados de la síntesis directa que se puede usar internamente o vender (para sintetizar silanos o silicones especiales) y finalmente HCl, resultado del tratamiento ácido, se puede reciclar para la producción de cloruro de metilo o venderse (BREF, 2007c).

Los desechos sólidos de la síntesis directa contienen siloxanos, silicón metálico y otros metales pesados. Los principales desechos sólidos de la hidrólisis son siloxanos. Los residuos de la destilación de clorosilanos son principalmente hidrocarburos y clorosilanos (BREF, 2007c).

La cantidad de desechos sólidos son incinerados, llevados a un vertedero o reciclados fuera del proceso varían de una instalación a otra. La cantidad total varía de 46 a 313kg/ton de PDMS. Las variaciones se deben principalmente a:

- Diferencia en las condiciones de proceso,
- Diferencias en el reciclaje de sustancias (empezando por las políticas),
- Infraestructura local (uso interno de los subproductos, incineradores, etapas de tratamiento),
- Costos.

Las compañías con un alto nivel de reciclaje interno producen la menor cantidad de desechos sólidos (que salen de sus fronteras). Varias compañías que generan una cantidad mayor de desechos sólidos tienen convenios con compañías de manejo de residuos que los recolectan y tratan adecuadamente (BREF, 2007c).

Ruido

La principal fuente de ruido en la producción de silicones es la de trituración o molienda del silicio elemental y los compresores para mover gases. Estos equipos se aíslan acústicamente para reducir de manera significativa el ruido producido que es un aspecto regulado de higiene y seguridad laboral más que ambiental (BREF, 2007c).

EXPLOSIVOS

Las sustancias explosivas propias de esta industria son aquellas producidas mediante reacciones químicas y para este caso en particular, son llevadas a cabo en cantidades relativamente pequeñas (como “especialidades inorgánicas), los explosivos formulados mediante procesos físicos (mezcla de sustancias) no se consideran aquí (BREF, 2007c).

Los explosivos inorgánicos se clasifican como “primarios” ya que su función principal es producir una onda de choque al ser estimulados eléctrica, ópticamente o mediante percusión para iniciar la reacción del explosivo secundario. Los explosivos primarios son muy sensibles a algún estímulo al menos (golpes, fricción, calor, radiación etc.), se presentan como productos en formas muy puras y pueden iniciar su descomposición con un aporte de energía muy pequeño, lo que hace su transporte muy complicado. Esta es la razón por la que los productos de consumo final que los incluyen (como detonadores) son producidos en las mismas instalaciones en donde las sustancias son sintetizadas (Ullmann, 2001e).

Los explosivos orgánicos son clasificados como “secundarios” y representan ingredientes activos usados en productos energéticos como dinamitas y pólvoras que no generan humos. La producción de explosivos orgánicos se ve en otra sección (Ullmann, 2001e).

Los explosivos considerados “especialidades químicas inorgánicas” con relevancia económica en Europa son la azida de plomo, el trinitroresorcinato de plomo (o estifnato de plomo) y el picrato de plomo. El trinitroresorcinato de plomo es más usado que la azida de plomo, principalmente para la iniciación de dispositivos seguros de pirotécnia y para municiones para caza. La siguiente figura muestra la estructura química de las sustancias antes mencionadas (Ullmann, 2001e).

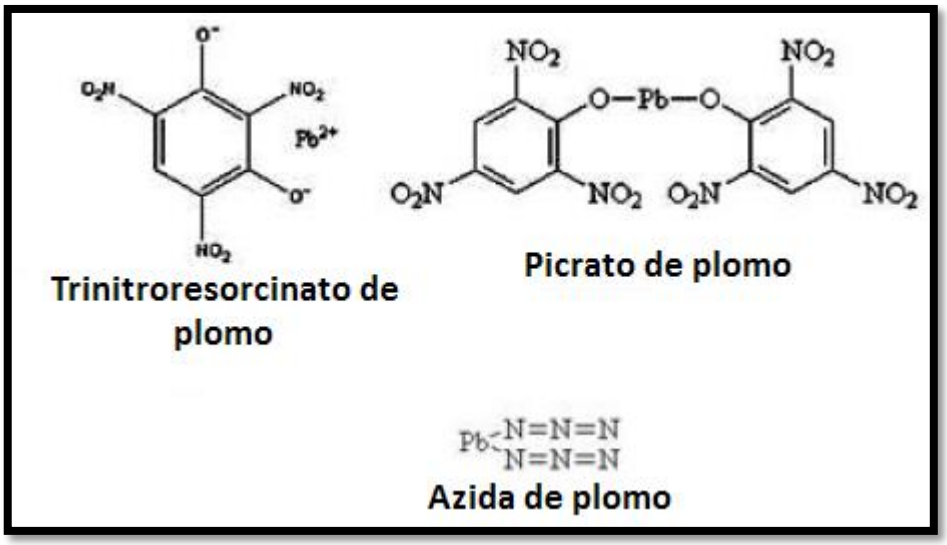


Figura 61. Estructuras químicas de las sustancias explosivas “inorgánicas” usadas en Europa más importantes, modificado de (BREF, 2007c)

Como se puede ver, estas sustancias no son estrictamente “inorgánicas” ya que tienen estructuras de carbono y grupos funcionales característicos de la química orgánica. Sin embargo la síntesis y producción de éstas es mediante formas típicas de la industria química inorgánica.

INFORMACIÓN GENERAL

Las **azidas de plomo** son sólidos blancos o amarillos, cristalinos, ligeramente solubles en agua caliente y en alcohol y muy solubles en acido nítrico diluido o ácido acético con un poco de nitrato de sodio disuelto (Ullmann, 2001e).

Los **trinitroresorcinato de plomo** son sólidos cristalinos, con un color que va del amarillo al café obscuro, solubles en agua y en ácido nítrico. Tienen baja solubilidad en etanol y acetona y son insolubles en éter, benceno, tolueno y ácido clorhídrico (Ullmann, 2001e).

Los **picratos de plomo** son sólidos cristalinos con un color que va del amarillo al café obscuro. Insolubles en agua y solubles en ácido nítrico y clorhídrico (Ullmann, 2001e).

USOS

Estos compuestos son ingredientes activos usados en la iniciación de otros explosivos como dinamitas y pólvoras que no producen humo. Otros usos son como iniciadores en municiones, detonadores, propelentes (de cohetes y misiles) y pirotécnicos. También se usan en infladores de bolsas de aire y en de cinturones de seguridad (con pre tensionadores pirotécnicos) y otros sistemas similares (Ullmann, 2001e).

El principal uso de las azidas de plomo es como iniciador de explosivos secundarios para aplicaciones civiles y militares. La del trinitroresorcinato de plomo es como iniciador de deflagración en productos como pólvoras, propelentes, fuegos artificiales, pirotécnicos y en infladores de bolsas de aire y pre tensionadores pirotécnicos (Ullmann, 2001e).

TOXICIDAD

Estas sustancias, están clasificadas como “peligrosas” y su manejo, empaque y etiquetado está regulado. Actualmente se hacen experimentos para encontrar sustitutos a nivel industrial como el 2-Diazo-4,6-Dinitrofenol, mercurico-5-nitrotetrazol que todavía no está disponible comercialmente (Ullmann, 2001e).

PRODUCCIÓN

En Europa existen plantas Francia, Alemania, Italia, Portugal, Austria, Polonia y Suecia. La producción varía según la demanda, llegando a ser de varias decenas de

toneladas al año. Los productos de consumo final se hacen en las mismas instalaciones, con las medidas de seguridad para hacerlos seguros durante el transporte y almacenamiento. Los sitios de producción son generalmente pequeños (menos de 20 trabajadores), en algunos países (como Francia) se prefiere tener instalaciones dedicadas a estos compuestos, en otros se integran a complejos químicos de gran tamaño o a complejos que también elaboran explosivos secundarios, cuyo volumen de producción es mucho mayor. Se trabaja por lotes, manteniendo los sitios de almacenamiento y producción separados (como medida de seguridad) (BREF, 2007c).

ASPECTOS ECONÓMICOS

Los precios directos de estos compuestos no están disponibles al público en Europa. Los consumidores finales no adquieren estas sustancias directamente, sino indirectamente en los productos o dispositivos que los contienen y en algunos casos, para una sola aplicación, adquieren diferentes productos que los contienen. En otros casos, estos compuestos integran un producto complejo, servicio o suplemento, por lo que es difícil establecer aspectos generales sobre el mercado en donde se mueven (Ullmann, 2001e).

QUÍMICA BÁSICA DE LA SÍNTESIS

La **azida de plomo** se produce mediante la reacción del nitrato de plomo y la azida de sodio, ambos sólidos, en proporciones estequiométricas, siguiendo la siguiente reacción (Ullmann, 2001e)

$$2\mathrm{Na} - (\mathrm{N}=\mathrm{N}=\mathrm{N}) + \mathrm{Pb}(\mathrm{NO_3})_2 \longrightarrow (\mathrm{N}=\mathrm{N}=\mathrm{N}) - \mathrm{Pb} - (\mathrm{N}=\mathrm{N}=\mathrm{N}) + 2\mathrm{NaNO_3}$$

La azida de sodio se produce industrialmente mediante la reacción de sodio líquido con amoniaco líquido, seguido de la adición de óxido nitroso para generar azida de sodio e hidróxido de sodio. La azida de sodio usada en Europa es importada desde fuera de ella (Ullmann, 2001e).

El **trinitroresorcinato de plomo** se produce mediante la reacción del nitrato de plomo (sólido), óxido de magnesio (sólido) y la trinitroresorcina (sólido) según las siguientes reacciones (Ullmann, 2001e):

$$\mathrm{MgO} + \mathrm{C_6H(NO_2)_3(OH)_2} \longrightarrow \mathrm{Mg} - \mathrm{C_6H(NO_2)_3(O)_2} + \mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{Mg} - \mathrm{C_6H(NO_2)_3(O)_2} + \mathrm{Pb(NO_3)_2} \longrightarrow \mathrm{Pb} - \mathrm{C_6H(NO_2)_3(O)_2} + \mathrm{Mg(NO_3)_2}$$

El picrato de plomo se produce mediante la reacción del nitrato de plomo, picrato de sodio y ácido acético mediante la siguiente ecuación (Ullmann, 2001e):

$$\mathrm{Pb(NO_3)_2} + \mathrm{Na(C_6H_2(NO_2)_2NH_2O)} \longrightarrow \mathrm{Na(C_6H_2(NO_2)_2NH_2O)_2} + 2\mathrm{NaNO_3}$$

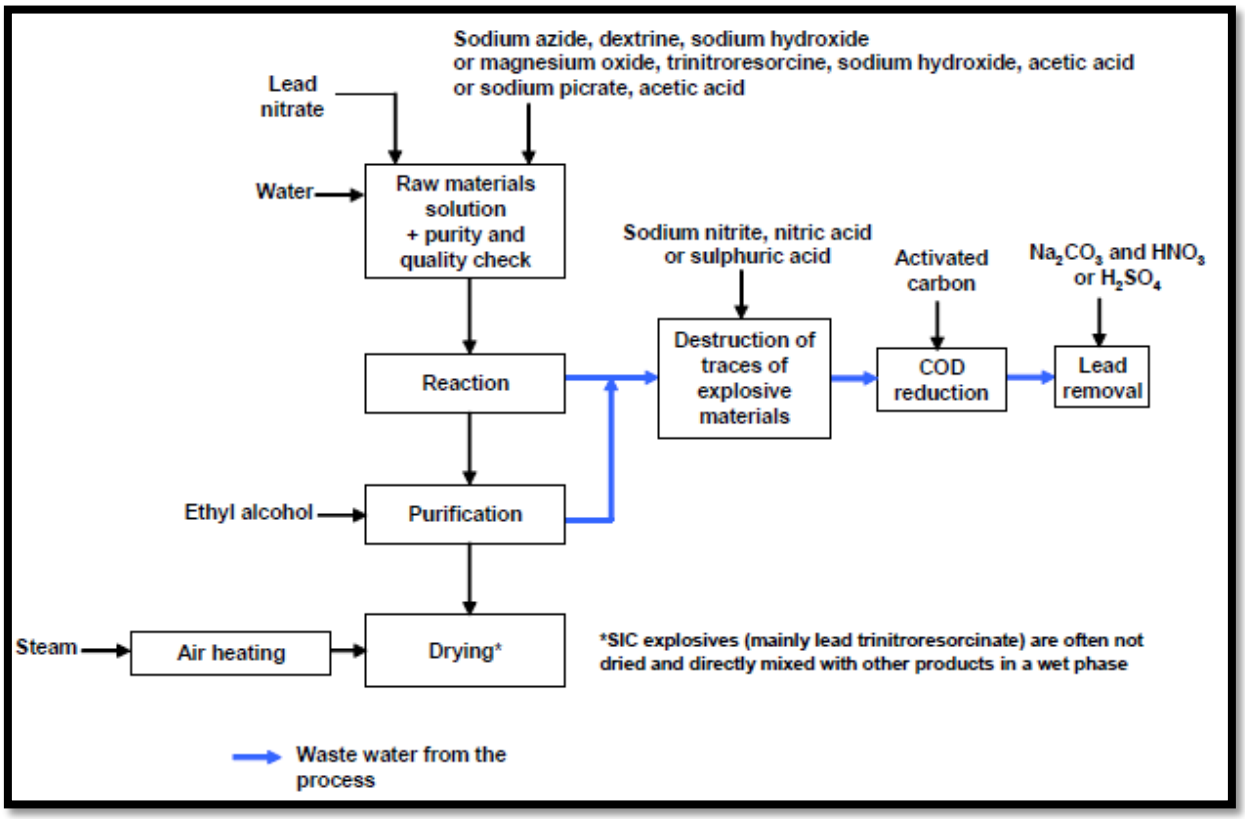


Figura 62. Proceso de fabricación de explosivos primarios "inorgánicos" y consumo de materias primas e insumos. Arte tomado de (BREF, 2007c)

Manejo y almacenamiento de materias primas e insumos

Las materias primas se almacenan bajo techo, en tambores metálicos o en sacos. En algunas plantas, los diferentes materiales se guardan en cuartos especiales en donde se mantiene la temperatura a 20ºC. Las áreas de almacenamiento no tienen puntos de drenaje en el suelo. Solo algunos materiales como el ácido sulfúrico y nítrico se guardan en tanques en la superficie equipados con sistemas de contención secundaria y otros sistemas de seguridad (BREF, 2007c).

Disolución de materias primas

Los materiales sólidos usualmente se disuelven en agua para hacer soluciones acuosas que contengan los aniones y cationes necesarios para la manufactura del producto final. Las proporciones y concentraciones son consideradas como información reservada por los productores. El ajuste del pH es importante para la calidad del producto (BREF, 2007c).

Reacción

Las soluciones hechas se llevan al reactor, que consiste por lo regular en un tanque agitado de menos de 100 litros de capacidad, antes de entrar a éste mediante tuberías, se calientan a aproximadamente 50ºC. Se adiciona dextrina para ayudar a obtener un producto granulado adecuado en tamaño y forma (la dextrina es un modificador de estructura cristalina, se usa generalmente en la producción de azida de plomo y no en los otros).

La reacción de precipitación se lleva a cabo añadiendo dos o más soluciones en el reactor. La temperatura y pH se monitorean y controlan ya que tienen una gran influencia en las cualidades y calidad del producto. Durante el proceso se evita la formación de “agujas de cristal” ya que son muy sensibles al movimiento, particularmente en la producción de azida de plomo. La reacción ocurre a presión atmosférica y lleva a la formación de un precipitado de la correspondiente sal de plomo (Ullmann, 2001e).

El tiempo de residencia en el reactor es cercano a una hora. La temperatura se controla mediante calentamiento exterior y/o enfriamiento mediante chaquetas. La agitación de la solución se detiene para permitir a los cristales (de cerca de 70µ de diámetro) asentarse en el fondo. El licor madre (que contiene reactivos sin reaccionar e impurezas explosivas) se remueve del reactor y se lleva a una planta de tratamiento. La temperatura y el tiempo de residencia en un reactor son factores importantes de control para evitar la formación de cristales grandes que son sensibles (peligrosos) al manejo, incluso en el agua (Ullmann, 2001e).

Purificación

A la temperatura de reacción, los explosivos son siempre insolubles en el medio (de reacción). Sin embargo, la purificación normalmente se lleva a cabo mediante una separación sólido-líquido seguida de un lavado con agua y una pequeña cantidad de solventes orgánicos (principalmente alcohol etílico) que permiten eliminar impurezas orgánicas. El polvo explosivo se carga en recipientes aislados contra la electricidad estática, conteniendo menos de 5kg de producto y manualmente se transportan al área de secado. El agua de desecho (que contiene impurezas explosivas y nitrato de plomo que no reaccionó) se lleva a la planta de tratamiento de aguas (Ullmann, 2001e).

Secado

Por seguridad, el área de secado se coloca a cierta distancia del reactor para evitar el efecto dominó en caso de un accidente. El secado se realiza en compartimientos instalados en el cuarto de secado en donde los trays de producto se colocan. En el interior de éstos se hace circular aire caliente (65 a 70ºC) para eliminar la humedad presente en los cristales, para generar el aire caliente se utiliza calentamiento indirecto con vapor. El tiempo de residencia es cercano a 72 horas. El flujo de aire caliente es muy bajo para evitar el arrastre de polvos explosivos y así evitar una condición de riesgo en el cuarto de secado.

Algunos productos (principalmente el trinitroresorcinato de plomo) no se secan y se mezclan con otros en fase húmeda.

Manejo y almacenamiento de producto

Los productos terminados se almacenan en instalaciones especialmente equipadas con protección eléctrica (líneas aterrizadas a tierra) y con sistemas de seguridad. Los edificios dedicados a esta tarea se localizan a distancias seguras de otros edificios para evitar el efecto dominó el caso de un accidente. Los sistemas de vigilancia operan todo el tiempo principalmente para evitar la intrusión de personas no autorizadas en el área. No hay preocupaciones o problemas ambientales adicionales relativos al almacenamiento de explosivos "inorgánicos" mientras se mantengan a un máximo de temperatura de 20 a 25ºC durante su estancia (BREF, 2007c).

CONSUMOS

Materias primas e insumos

La siguiente figura muestra un esquema que permite ver claramente los consumos de materias primas y de insumos más importantes.

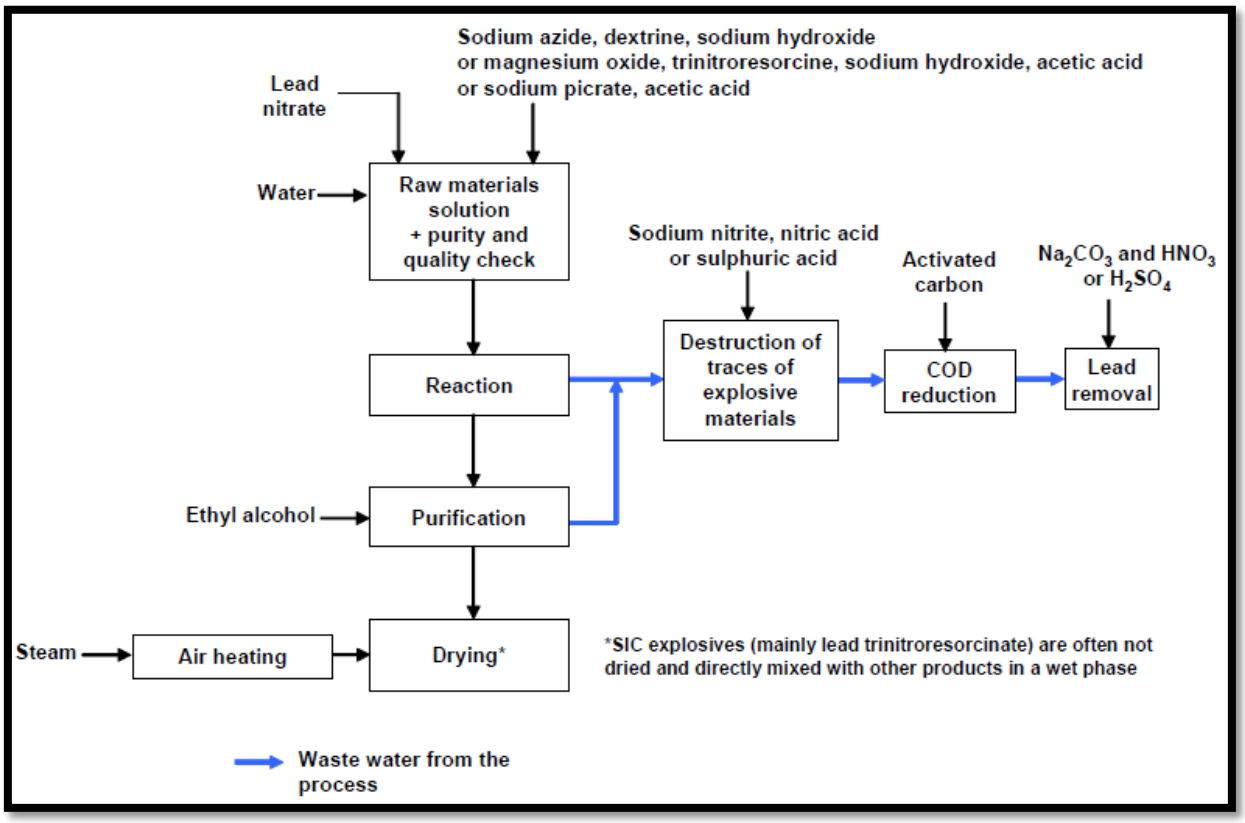


Figura 63. Resumen esquemático de los consumos de materias primas e insumos más importantes en la elaboración de explosivos inorgánicos. Arte tomado de (BREF, 2007c)

Para la producción del trinitroresorcinato de plomo (LTNR por sus siglas en inglés) se necesitan las siguientes materias primas e insumos.

Recuadro 48. Materias primas e insumos para la producción industrial de LTNR (BREF, 2007c)

Sustancia	**Uso principal**	**Etapa de producción**	**Cantidad en kg/kg de LTNR producido**
Nitrato de plomo	Materia prima	Reacción	0.74
Óxido de magnesio o hidróxido	Materia prima	Reacción	0.09
Trinitroresorcina	Materia prima	Reacción	0.54
NaOH	Ajuste de pH	Reacción	Dato reservado
Ácido acético	Ajuste de pH	Reacción	Dato reservado
Alcohol etílico	Lavado de LTNR	Purificación	Dato reservado
Poli sulfuros de sodio	Destrucción química de impurezas explosivas	Tratamiento de aguas de desecho	0.27
HCl	Destrucción química de impurezas explosivas	Tratamiento de aguas de desecho	0.41
NaOH	Ajuste de pH	Tratamiento de aguas de desecho	0.14
H_2SO_4	Destrucción de impurezas explosivas y precipitación de sulfato de plomo..	Tratamiento de aguas de desecho	Dato reservado
Carbón activado	Absorción de impurezas orgánicas coloreadas	Tratamiento de aguas de desecho	0.27 aproximadamente

Para la producción del picrato de plomo (LP por sus siglas en inglés) se necesitan las siguientes materias primas e insumos.

Recuadro 49. Materias primas e insumos para la producción industrial de LP (BREF, 2007c)

Sustancia	**Uso principal**	**Etapa de producción**	**Cantidad en kg/kg de LTNR producido**
Nitrato de plomo	Materia prima	Reacción	Sin dato
Picrato de sodio	Materia prima	Reacción	Sin dato
Ácido acético	Ajuste de pH	Reacción	Sin dato
Agua	Lavado de producto	Purificación	Sin dato
H_2SO_4	Destrucción química de impurezas explosivas en el agua	Tratamiento de aguas de desecho	Información reservada
Carbón activado	Absorcion de impurezas orgánicas coloreadas	Tratamiento de aguas de desecho	Información reservada

Para la producción de la azida de plomo (LA por sus siglas en inglés) se necesitan las siguientes materias primas e insumos.

Recuadro 50 Materias primas e insumos para la producción industrial de LA (BREF, 2007c)

Sustancia	Uso principal	Etapa de producción	Cantidad en kg/kg de LTNR producido
Nitrato de plomo	Materia prima	Reacción	1.14
Azida de sodio	Materia prima	Reacción	0.45
Dextrina	Modificador de estructura cristalina	Mezclado con la azida de sodio	Dato reservado
NaOH	Ajuste de pH	Reacción	Dato reservado
Alcohol etílico	Lavado de producto	Purificación	Dato reservado
Nitrito de sodio	Destrucción química de impurezas explosivas	Tratamiento de aguas de desecho	Dato reservado
HNO_3	Destrucción química de impurezas explosivas	Tratamiento de aguas de desecho	Dato reservado
$FeCl_3$	Verificación de la reacción de oxidación (destrucción química de impurezas explosivas)	Tratamiento de aguas de desecho	Muy poco, usado en los análisis químicos
Na_2CO_3	Precipitación del carbonato de plomo	Tratamiento de aguas de desecho	Sin dato
Carbón activado	Absorción de impurezas orgánicas coloreadas	Tratamiento de aguas de desecho	Sin dato

Energía

La electricidad es la principal forma de energía usada en esta industria, provista para mover motores de bombas y de agitadores (BREF, 2007c).

El vapor se usa para calentar el aire de secado, también se usa para la calefacción de los reactores en el control de temperatura. Se obtiene de calderas que queman gas natural o de la red del complejo (BREF, 2007c).

Se consumen aproximadamente entre 6600kWh y 12000kWh por tonelada de producto, dependiendo de la configuración del proceso. Las plantas con sistemas de tratamiento y recuperación de agua (90% de recuperación) se acercan más al consumo máximo que las que no lo hacen (BREF, 2007c).

Agua

El agua se usa para hacer las soluciones de materias primas, lavar el producto, limpiar los equipos y como fluido de enfriamiento.

La cantidad de agua usada en las soluciones es un dato reservado. El agua usada para la limpieza de producto se recolecta y envía hacia la planta de tratamiento de aguas para recuperarla o descargarla apropiadamente. Además se usa una cantidad importante para mantener los pisos de las instalaciones húmedos y así evitar chispas generadas por electricidad estática (BREF, 2007c).

El consumo estimado de agua fresca en instalaciones españolas es de 500m^3/ton de producto, en instalaciones de la Republica de Chequia se tienen consumos de

$50m^3$/ton de producto dada la recuperación de aguas de desecho (90% se recupera). Otras instalaciones integradas a complejos químicos con sistemas robustos de tratamiento y recuperación de agua consumen menos de los $50m^3$/ton de producto (BREF, 2007c)

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE EXPLOSIVOS QUÍMICOS INORGÁNICOS

Emisiones al aire

No hay emisiones significativas a la atmósfera provenientes de esta industria, de usarse calderas para generar vapor, se emiten los gases de combustión cuya composición depende principalmente del tipo de combustible usado (se prefiere el gas natural) (BREF, 2007c).

También puede haber emisiones fugitivas de alcohol etílico en las etapas de purificación, secado y en mucha menor proporción, durante el tratamiento de aguas (BREF, 2007c).

Del tratamiento de aguas también se puede emitir algo de CO_2 por la reacción entre la corriente acidificada y el carbonato de sodio usado en el tratamiento (BREF, 2007c).

Emisiones al agua

El efluente del proceso de producción de explosivos originada en la etapa de reacción contiene principalmente sales de plomo solubles (como el nitrato de plomo que una materia prima) y compuestos orgánicos coloreados (como la trinitroresorcina, que es una materia prima parcialmente soluble en agua) (BREF, 2007c).

El agua se traba en varias etapas; el pretratamiento se lleva a cabo en las instalaciones de producción, seguido de un tratamiento en una planta de tratamiento de agua formal (BREF, 2007c).

La primer operación en el tratamiento consiste en la destrucción de las trazas de material explosivo contenido en el agua usando ácido nítrico y nitrito de sodio para el caso de la producción de LA, o ácido sulfúrico en el caso de la producción de LTNR.

El carbón activado se usa para absorber impurezas orgánicas responsables del color amarillo/verde del agua de desecho. Después de este tratamiento, la DQO se reduce a menos de $600mgO_2$/L (BREF, 2007c).

El plomo contenido en el agua de desecho se precipita al añadir sulfato y/o carbonato (de sodio) para obtener (precipitar) sulfato y/o carbonato de plomo (este tratamiento se lleva a cabo al mismo tiempo que se destruyen las trazas de explosivos). La eficiencia de la remoción de plomo disminuye concentraciones de 1500mg/L

(producción de LA) y de 30,000mg/L (producción de LTNR) a 5 y 15mg/L respectivamente (BREF, 2007c).

Para el caso de España, el efluente tratado para eliminar sustancias explosivas, el plomo y sustancias orgánicas coloreadas, se envía a una planta de tratamiento de aguas junto con otros efluentes industriales de otras actividades. El tratamiento no incluye etapas biológicas y genera un lodo que se envía a una compañía tratadora de residuos. En un futuro cercano se instalará una sección de tratamiento biológico con procesos de nitrificación/desvitrificación. La neutralización se llega a usar para ajustar el pH final del agua a descargar. La concentración típica de contaminantes en el efluente de la planta de tratamiento de aguas mencionada anteriormente es de: 200mg/L de DQO, 1900mg/L de nitratos (como NO_3), pH de 5.5 a 9.5, plomo soluble de 0.05 a 0.5mg/L, sulfatos 900mg/L (como SO_4), sólidos suspendidos totales de 150mg/L (BREF, 2007c).

En la siguiente figura se resume el proceso de tratamiento de agua para los efluentes de la producción de explosivos antes mencionado.

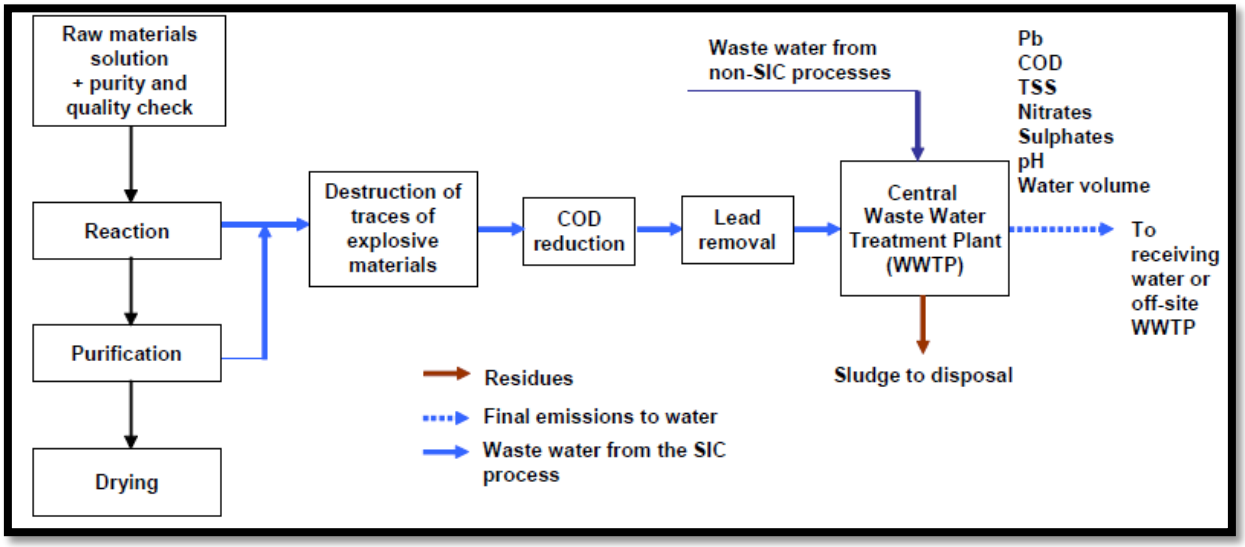


Figura 64. Resumen esquemático del tratamiento de agua de desecho de efluentes del proceso de manufactura de explosivos inorgánicos. Arte tomado de (BREF, 2007c)

Residuos sólidos

En la producción de azida de plomo, los residuos sólidos se generan durante el tratamiento de aguas de desecho, estos son principalmente lodos que contienen $PbCO_3$ los cuales se envían a una empresa que maneja residuos (BREF, 2007c).

En la manufactura de LTNR, pasa lo mismo, los desechos son lodos provenientes de la planta de tratamiento de aguas, éstos contienen $PbSO_4$ y se disponen mediante una empresa especializada en este tipo de residuos. Otro tipo de residuos sólidos

son los materiales contaminados con trazas de compuestos explosivos (BREF, 2007c).

La cantidad típica de lodos generados son: 350kg de lodos con $PbCO_3$ por ton de azida de plomo, 210kg que contienen $PbSO_4$ por ton de LTNR, 270kg de carbón activado por ton de LTNR y 63kg/ton de explosivos de materiales contaminados (BREF, 2007c).

Olores y ruido

La principal fuente de ruido son los motores, bombas y ventiladores. Los olores no son un problema en estas instalaciones (BREF, 2007c).

CIANUROS

Los cianuros comprenden una familia de sales derivadas del cianuro de hidrógeno, los de mayor importancia industrial son el cianuro de sodio y potasio y es sobre ellos la explicación del proceso e impacto ambiental de esta sección del presente documento, la descripción correspondiente a otros cianuros no se incluye ya que su producción es mucho menor.

ASPECTOS GENERALES

El NaCN y el KCN (cianuro de sodio y potasio) son polvos blancos grisáceos o amarillentos. No presentan olor cuando están secos y cuando están húmedos, lo es parecido al de almendras amargas (o pasadas). Cuando se disuelven generan soluciones alcalinas dado el equilibro hidrolítico establecido ($CN^- + H_2O \longleftrightarrow HCN + OH^-$), donde se forma alcalinidad libre partiendo de la sal hecha de un ácido débil y una base fuerte (BREF, 2007c).

La solubilidad de estos compuestos en agua es notable y ocurre rápidamente, ya que una solución saturada a 20ºC puede contener 30% (en peso) de NaCN y hasta 40% de KCN.

Cuando estos cianuros entran en contacto con ácidos, o cuando se disuelven en agua, se puede formar HCN y liberarse según el pH de la solución. El comportamiento y equilibrio de las diferentes especies en una solución puede consultarse en libros especializados para mayor detalle. Para este caso, la formación de la especie química HCN se favorece a pH neutros (cercanos a 7) y disminuye a medida que el pH se hace básico, a valores de pH cercanos a 11.4 la concentración de HCN se hace ínfima.

Cuando los cianuros sólidos o en solución (que son incoloras) se mezclan con ácidos, cambian su color a amarillo claro hasta tonos de café oscuro. La intensidad del color depende de una serie de parámetros. Este comportamiento se debe a la reacción de polimerización del HCN. Dado que este comportamiento afecta la calidad de los productos (soluciones y polvos, especialmente durante su producción), los

cianuros necesitan ser estabilizados adicionando álcalis como el NaOH o KOH (BREF, 2007c).

En este caso, los cianuros de álcali (NaCN y KCN) son especialmente sensibles a la humedad del aire que contiene CO_2 (que es un ácido débil en una solución). La adición de NaOH o KOH ayuda a la solución a protegerse de este compuesto, formando carbonatos, evitando la descomposición del cianuro. El NaCN se comercializa en forma de briquetas, en gránulos o polvo, también se vende como solución acuosa. El KCN por lo general se comercializa en forma de briquetas, gránulos o polvo (BREF, 2007c).

USOS

La mayor parte de la producción de cianuros en el mundo se usa en la minería de oro para extraer este elemento de la mena correspondiente. (El 70% del NaCN producido se usa para este fin). El oro, en su forma elemental, es muy estable y no reacciona fácilmente incluso con una serie de químicos muy agresivos. Usualmente, solo en presencia de un oxidante fuerte junto con agentes acomplejantes logran formar soluciones de sales de oro. En la minería de oro, los cianuros son los agentes acomplejantes (BREF, 2007c), (Ullmann, 2001f).

Las otras dos aplicaciones importantes de los cianuros a nivel mundial son en la síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos para producir, fármacos, aditivos para alimentos humanos y para alimentos de animales, pigmentos, agentes acomplejantes y la formación (aplicación) de recubrimientos superficiales de metales (zinc, oro, plata etc.) entre otros. El cianuro de potasio es preferido en la deposición de oro y plata (BREF, 2007c).

En Europa, la mayor aplicación de cianuros es en la industria química de síntesis. En segundo lugar está la aplicación de recubrimientos y tratamientos superficiales de superficies metálicas junto con el endurecimiento químico (tratamiento de superficie también). El uso de cianuros en minería está en tercer (o cuarto, según se vea) lugar.

ESPECIFICACIONES DE PRODUCTOS

La calidad de los cianuros depende de las impurezas de metales pesados contenga el producto en cuestión, estos metales provienen principalmente del NaOH o KOH usados como materias primas. Dentro de las aplicaciones de los cianuros, la de recubrimientos superficiales de metales (galvanoplastia, electroplatinado) es la que requiere de mayor pureza y por lo tanto, es la que establece los estándares de calidad al menos en términos de contenido de metales pesados como impurezas. La industria minera puede utilizar productos con un contenido notablemente mayor de impurezas de este tipo pero se les suple con el mismo grado que el ofrecido a la industria de la galvanoplastia al igual que a cualquier otro consumidor (BREF, 2007c).

Además de metales pesados, los cianuros pueden contener impurezas según el proceso de producción. Las principales son los cianatos (OCN^-), formiatos ($HCOO^-$) y carbonatos (CO_3^{-2}). Sin embargo, hablando en general, ninguno de estos contaminantes son críticos en ningún sentido para las aplicaciones de los cianuros. (Muchas de estas impurezas también se forman en el proceso de aplicación). Los carbonatos se forman principalmente por el CO_2 presente en el aire y el exceso de alcalinidad. La hidrólisis de los cianuros a altas temperaturas (en el secado del producto) genera formiatos y amoniaco. Los cianatos pueden formarse durante la oxidación. El amoniaco puede presentarse como impureza en productos que tengan un periodo largo de almacenamiento por hidrólisis, sobre todo en soluciones, para el caso de polvos húmedos es más lenta y puede liberarse en pequeñas cantidades como gas sin concentrarse en el producto. Dado que estas reacciones llevan a la formación de NH_3 y/o HCN, las soluciones comerciales de cianuros (principalmente aquellas después de un periodo largo de almacenamiento) tienen olor a HCN y a amoniaco. Los cianuros totalmente deshidratados no poseen olor a estas especies ya que para su generación se requiere de agua (al menos como humedad) (BREF, 2007c).

Las soluciones comerciales de cianuro de potasio contienen 30% de NaCN (+/- 0.5%) y 0.5% de NaOH (+/-0.25%), las de cianuro de potasio contienen 40% de KCN (+/- 0.5%) y 0.5% de NaOH (+/-0.25%). Los cianuros en polvo son 98% puros con un máximo de 2% de humedad (BREF, 2007c).

TOXICIDAD

Estos compuestos presentan una alta toxicidad para la mayoría de las formas de vida conocidas mediante todas las rutas (ingestión, inhalación, absorción dérmica), los complejos de cianuros con metales diversos, tienen una toxicidad similar al que se observa en el cianuro libre (BREF, 2007c).

PRODUCCIÓN DE CIANUROS

Los cianuros con mayor volumen de producción a nivel mundial, por mucho, son el de sodio y el de potasio. La producción mundial de ambos es cercana a 500,000 toneladas anuales (base seca). La producción de cianuro de potasio es notablemente menor a la de cianuro de potasio. En Europa existen menos de una docena de plantas productoras, con una capacidad de 8000 a 50,000 toneladas por año (base seca). Una parte importante de la producción de cianuros es captiva, lo que quiere decir que se producen como intermediarios para hacer otros productos, la mayor parte de ella se vende en Europa y se exporta. Las mismas instalaciones que producen cianuro de potasio pueden producir (o producen) cianuro de sodio (BREF, 2007c).

La capacidad mundial de producción de cianuros es de 650,000 toneladas por año para un mercado de 500,000. La producción Europea es de cerca de 140,000 toneladas por año para un mercado de 80,000 toneladas. Las plantas de cianuros en Europa pertenecen a compañías grandes y medianas, operando con menos de 60

trabajadores y en procesos continuos. En complejos químicos mayores, estas plantas están integradas y en ambos casos, (plantas integradas o independientes) se produce el HCN en el mismo sitio dados los problemas y costos del transporte de esta sustancia (BREF, 2007c).

Los costos de los productos de estos cianuros varían con las fluctuaciones del mercado mundial de las materias primas usadas, principalmente del NaOH y el KOH, siendo el segundo más caro que el primero. Según los precios de mercado del 2003, la tonelada de NaCN (al 100%) tenía un precio representativo poco menos a los 1650 USD y el KCN (al 100%) de 3,000 USD. La industria de los cianuros a nivel mundial tiende a consolidarse (a que cada vez sean menos empresas y plantas que los elaboren) por el costo de las materias primas y energía (BREF, 2007c).

MANUFACTURA DE CIANUROS

Existen dos tipos de procesos principales disponibles a nivel mundial para producir cianuros (Ullmann, 2001f):

- Proceso indirecto (o de mezclado o fusión, en inglés “melting process”),
- Proceso de solución acuosa.

En el proceso indirecto, no se necesita una fuente de cianuros como materia prima, éstos son producidos al hacer reaccionar diferentes compuestos como una sal de sodio con carbón y amoniaco. El resultado es la formación de los cianuros con diferentes grados de impurezas (Ullmann, 2001f).

Cuando se producen cianuros mediante solución acuosa (mediante neutralización), la fuente o materia prima es el cianuro de hidrógeno (ácido cianhídrico cuando está en solución) y una fuente de un catión estable y económicamente adecuado, como el NaOH o KOH, que al reaccionar con el ácido cianhídrico forma el cianuro de sodio o cianuro de potasio y agua en una reacción de neutralización. En este proceso, la producción de ácido cianhídrico es importante como intermediario en la producción de cianuros alcalinos. La producción de HCN y sus efectos ambientales se discutieron en otra sección del presente documento (BREF, 2007c).

Actualmente, el proceso de neutralización es el más usado. Solo en aquellos lugares donde la electricidad sea barata se pueden tener plantas con el método indirecto con costos que las hagan competitivas. Por la razón anterior, en este documento solo se revisa el proceso de solución acuosa (neutralización de HCN) (BREF, 2007c).

En la siguiente figura se muestra un esquema de producción de cianuros usando el proceso de neutralización de HCN. Las soluciones de cianuros son el resultado de una etapa de neutralización y cristalización seguida de una de filtración. Los productos sólidos son producidos gracias a una etapa subsecuente de secado, compactación, granulación, separación de polvos finos y eventualmente tamizado o formación de briquetas (BREF, 2007c).

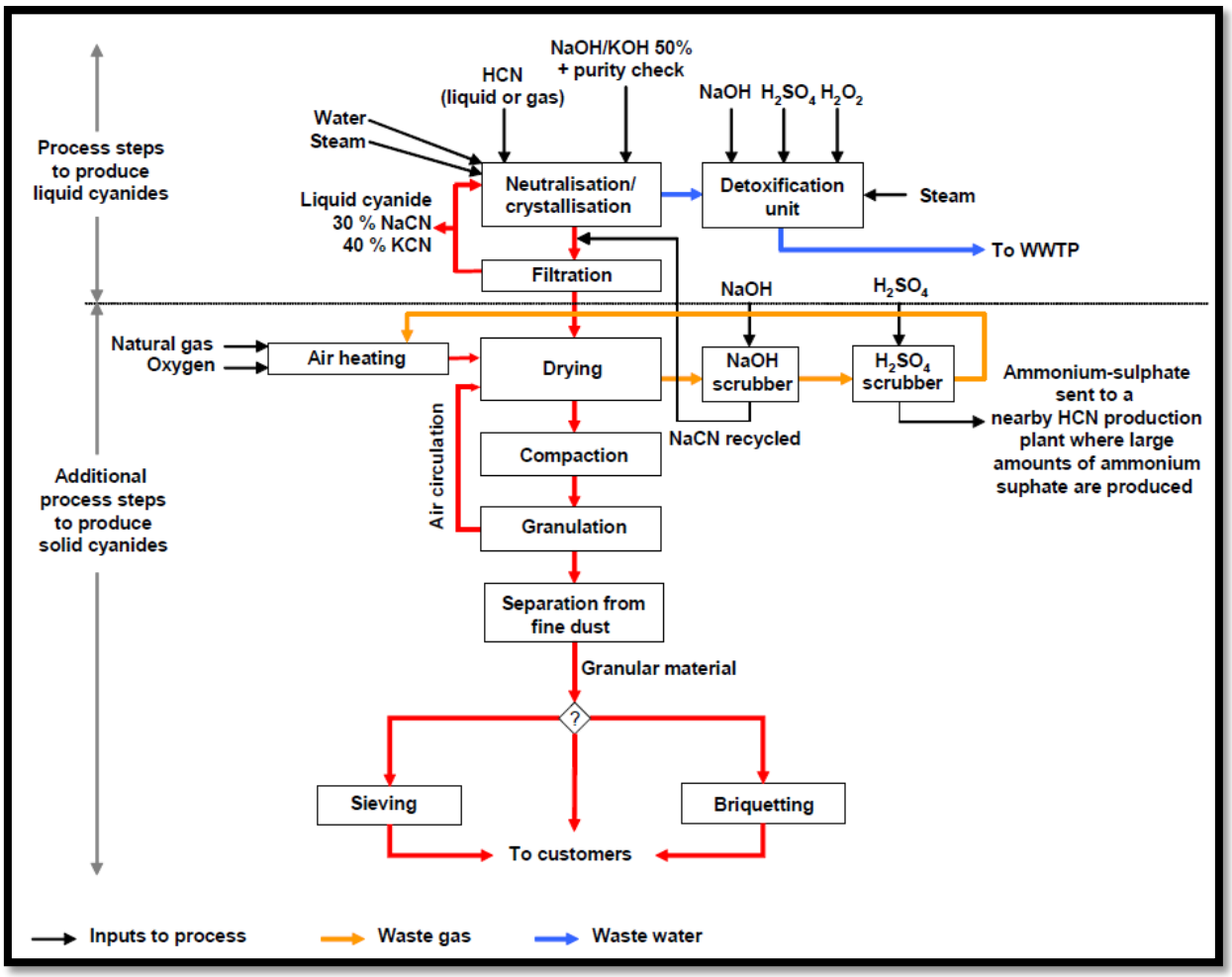


Figura 65. Esquema de producción de cianuros alcalinos mediante el proceso húmedo mediante neutralización de ácido cianhídrico con sosa o potasa caústica. Arte tomado de (BREF, 2007c)

Las soluciones acuosas de cianuros se hacen saturadas para disminuir el volumen de transporte. Por lo general las soluciones se usan donde el lugar de aplicación está lo suficientemente cerca del lugar de producción para mantener los costos de transporte competitivos respecto a la producción y transporte de los productos sólidos ya que la evaporación de agua y la formulación del material sólido representan un costo adicional (BREF, 2007c).

Química de la síntesis del proceso húmedo

La formulación de cianuros es una reacción simple de neutralización entre un ácido débil y una base fuerte. La neutralización de HCN con hidróxido de sodio o de potasio genera el cianuro correspondiente según las siguientes ecuaciones (Ullmann, 2001f):

$$HCN + NaOH \longrightarrow NaCN + H_2O \longrightarrow Na^+ + OH^- + CN^-$$
$$HCN + KOH \longrightarrow KCN + H_2O \longrightarrow K^+ + OH^- + CN^-$$

La sal alcalina se forma y el pH de la solución se vuelve alcalino una vez que esta se hidroliza en el catión correspondiente y libera OH proveniente del agua.

Materias primas

Las materias primas usadas para la producción de cianuros son HCN, NaOH o KOH y agua. El HCN es un producto que presenta una serie de dificultades para transportarlo por lo que las plantas de producción de cianuros por la vía húmeda integran plantas de HCN o se localizan cerca de ellas (BREF, 2007c).

El hidróxido de sodio y de potasio se adquieren por lo general, mediante carros tanque o por tubería y se almacenan en una granja de tanques de 50 a 1000m^3 hechos de acero inoxidable, equipados con los sistemas de seguridad adecuados (protección contra sobrellenado, contención secundaria, fondo doble). Estos materiales son producidos en el complejo químico donde la instalación de cianuros está o se adquieren de proveedores externos (BREF, 2007c).

El agua fresca se puede considerar una materia prima para el caso de producir soluciones concentradas de cianuros ya que ésta puede acarrear contaminantes al producto si no se trata adecuadamente (BREF, 2007c).

Para el tratamiento de residuos que contienen cianuros se usa peróxido de hidrógeno o químicos con base en el cloro y ácido sulfúrico. Éstos son almacenados en tanques adecuados y entregados a la planta mediante tuberías. También pueden provenir de proveedores externos o del mismo complejo químico en donde está la planta de cianuros alcalinos (BREF, 2007c).

Neutralización/cristalización

La reacción de neutralización conlleva una liberación de energía de 460KJ/mol. Esta energía es aprovechada en la vaporización subsecuente del agua para formar cristales (Ullmann, 2001f).

La reacción de neutralización necesita que los reactivos (HCN, NaOH, KOH) estén en proporciones estequiométricas. El uso de sistemas de mezclado y la adición de un ligero exceso de sosa o potasa caústica (de 0.2 a 3%) impide la polimerización del HCN. La eficiencia de la neutralización es mayor al 98% basándose en el HCN lo que quiere decir que la mayor parte del HCN se convierte en NaCN o KCN con una pérdida mínima (el equilibrio de esta reacción se ve muy influido por el pH) (Ullmann, 2001f).

De forma simultánea a la neutralización o posteriormente a ella, el agua se vaporiza a presión de vacio para precipitar las sales del cianuro correspondiente a menos de 100ºC. Entre menos tiempo pase el cianuro en solución, se obtendrá un producto más puro. El agua evaporada se condensa antes de entrar a la unidad de

descontaminación. Una reacción colateral en el cristalizador lleva a l formación de amoniaco y es necesario abatirla (Ullmann, 2001f).

La neutralización lleva a la formación del cianuro disuelto (46% de NaCN en solución. Las materias primas pueden estar en solución concentrada o diluida, dependiendo del producto final requerido. Usualmente se busca una solución concentrada de producto (30% de NaCN y 40% de KCN) (Ullmann, 2001f).

Filtración

Los cristales de NaCN o de KCN se separan de la solución mediante filtración en tambores o filtros de prensa. Dependiendo del dispositivo usado, el producto sólido puede conservar entre un 2 a 15% de agua. La solución se recircula al cristalizador y los cristales hacia el secador (Ullmann, 2001f).

Secado

La humedad de los cristales de NaCN se secan (a 300ºC para cristales con el 12% de humedad) con aire caliente libre de CO_2 que se hace circular en un circuito cerrado. La filtración y el secado operan a una presión de vacio ligera por lo que puede haber pequeñas filtraciones de aire. El aire contaminado con HCN y NH_3 se envía a un sistema purificador que los trata mediante lavado con NaOH para remover el HCN y ácido sulfúrico para remover el NH_3. El exceso de aire puede ser incinerado en calentadores si la corriente lleva compuestos orgánicos como benceno. Después del secado, los cristales se terminan de secar o separar en ciclones. Para el fin de esta etapa el contenido de humedad debe de ser menos del 0.5% (Ullmann, 2001f).

Compactación y granulación

Los cristales que tienen una densidad baja son presionados con rodillos rotatorios para incrementar su densidad. Luego pueden ser granulados si se desea, en un granulador de cuchillo rotatorio (Ullmann, 2001f).

Separación de polvos finos/tamizado/formación de briquetas

La etapa de granulación puede generar polvos finos, los cuales son separados antes de producir propiamente los gránulos. Un contenido bajo de polvos finos tienen ventajas en términos de seguridad y proceso para los clientes. Los gránulos son empacados o procesados para generar briquetas en una máquina de presión con rollos rotatorios (BREF, 2007c).

Empaque

Los cianuros sólidos son generalmente cargados en tambores de acero o recubiertos (chapados) de este material (usualmente con 50 a 100kg de producto) que se sellan herméticamente o en sacos de una tonelada (hechos de polipropileno reforzados con

una capa interior de polietileno para mayor protección y para hacer al empaque impermeable al aire y al agua (Ullmann, 2001f).

El empaque retornable permite usos múltiples lo que disminuye la generación de residuos y el costo de transporte. En la actualidad los dos sistemas se usan para transportar cianuros sólidos (Ullmann, 2001f).

Un sistema retornable de transporte y entrega de cianuros es el llamado “sistema sólido a líquido (solid to liquid system o SLS). Los cianuros sólidos son vertidos en una unidad de 20 toneladas de capacidad. Ésta es llevada al sitio del consumidor o cliente para que éste haga las disoluciones que necesita y al agotarse la carga, esta unidad se reemplaza por otra, mientras que la unidad vaciada se vuelve a cargar. La elección del sistema de empaque y entrega dependen de consideración técnicas, económicas y ambientales (BREF, 2007c).

Las soluciones de cianuros siempre se transportan en empaques retornables como tambores de metal o en carros de ferrocarril. Estos productos solo son económicamente rentables cuando se entregan en distancias cortas a la unidad de producción. La concentración del producto se puede ajustar para asegurar que, incluso en el invierno (de países como Alemania, Polonia, Suecia, Noruega etc.) no se formen precipitados. La solución de cianuros es más fácil de manejar y se prefiere cuando se requieren grandes cantidades de cianuros (en solución) (BREF, 2007c).

Todos los empaques de cianuros deben de cumplir con regulaciones especiales internacionales sobre el transporte de sustancias tóxicas. El etiquetado debe de cumplir con ellas de igual forma (BREF, 2007c).

Los contenedores de cianuros (productos) deben de guardarse en un área cubierta exclusiva y equipada con sistemas de seguridad adecuados contra liberaciones, intrusión y fuego. El uso de agua no está permitido para combatir incendios de este tipo de materiales (BREF, 2007c).

Manejo y almacenamiento de cianuros

La estabilidad de los cianuros sólidos bajo condiciones secas y en aislamiento del aire es muy alta, incluso a temperaturas relativamente altas. Solo cuando se exponen a la humedad del aire, pueden reaccionar con el CO_2 formando HCN como lo muestra la siguiente reacción (Ullmann, 2001f):

$$2\mathrm{NaCN} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2} \longrightarrow 2\mathrm{HCN} + \mathrm{CO_3^{-2}} + 2\mathrm{Na^+}$$

Por eso se almacenan en un lugar seco y protegido en contra de la corrosión. En cuartos bien ventilados, separados de oxidantes fueres (como nitratos, cloratos, ácido nítrico o peróxidos), ácidos, alimentos o aditivos de éstos, CO_2, agua o productos que la contengan (Ullmann, 2001f).

Trabajar con cianuros requiere del más estricto cuidado y apego a las medidas de prevención de accidentes. No se permite trabajar solo, comer, beber, fumar, masticar chicle (al manejarlo) ni olfatear (buscar deliberadamente percibir los olores del lugar). También está prohibido almacenar cualquier alimento, bebidas o material para fumar en el área de cianuros. La producción de cianuros se lleva a cabo bajo sistemas cerrados para impedir cualquier contacto con el ser humano (ojos, boca, piel, respirarlo etc.). Si existe el riesgo de contaminación, se deben de tomar las medidas adecuadas (guantes de hule, botas, trajes, lentes y demás protecciones deben ser adecuadas y estar disponibles), en el área deben haber regaderas y lavadores de ojos para reducir la probabilidad de algún daño a la salud (BREF, 2007c).

CONSUMOS

Materias primas e insumos

Para producir una tonelada de NaCN se utilizan 0.82 toneladas de NaOH y 0.55 de HCN, para producir una tonelada de KCN se necesitan 0.87 toneladas de KOH y 0.42 de HCN (BREF, 2007c).

El HCN se puede obtener mediante reacción directa de alcanos con amoniaco (principalmente metano, proceso Andrussov o Degussa) o indirectamente, como subproducto en la manufactura de acrilonitrilo mediante la oxidación del propano y propileno en presencia de amoniaco (el 25% del HCN producido en los Estados Unidos de América y el 20% en Europa viene de esta vía). El HCN que proviene de plantas de acrilonitrilo viene con una pureza del 99%, contiene contaminante principal el benceno (70ppm aproximadamente) (BREF, 2007c).

El hidróxido de sodio con bajo contenido de impurezas (metales pesados) se usan en la producción de cianuros para poder cumplir con las exigencias de calidad de la industria de la galvanoplastia y recubrimientos superficiales de metales (BREF, 2007c).

Para la destrucción por oxidación de residuos de cianuros contenidos en efluentes de agua se usa peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o químicos basados en el cloro. NaOH y ácido sulfúrico se usan en el sistema de limpieza de aire para disminuir HCN y NH_3 después del secado. En una instalación de 20,000 toneladas de NaCN de producción al año (base seca) se usan aproximadamente 100 toneladas de material de tratamiento de residuos de cloro (H_2O_2 u otros químicos basados en el cloro), menos de 50 toneladas de H2SO4 y menos de 100 toneladas de NaOH para el lavado del aire de secado (BREF, 2007c).

Energía

Los principales consumos de energía son de electricidad y vapor. La electricidad se usa para mover los sistemas de control de proceso, motores, bombas y para calentar tanques y tuberías usadas en el transporte de NaOH. El gas natural se usa para operar los secadores de aire. El vapor se usa en la cristalización y en la unidad de

tratamiento de residuos (agua con cianuros), es producido por calentadores de alta presión (BREF, 2007c).

El consumo de vapor es de 1.3 a 1.5 toneladas por tonelada de producto seco. El consumo de energía eléctrica es de 0.1 a 0.15 MWh/ton de producto seco (BREF, 2007c).

Agua

El agua se usa en la producción de cianuros principalmente para:

- Preparar la solución de cianuros,
- Limpiar los equipos,
- Enfriamiento.

Para la producción de la solución de cianuros (neutralización, cristalización y filtrado) el agua se considera como una materia prima y se suministra en tubería. Una buena parte de ella llega incluida en la sosa o potasa caústica ya que estas se entregan en solución. El agua adicional puede ser agua fresca o agua desmineralizada según se necesite (BREF, 2007c).

El agua de enfriamiento para el equipo puede encontrarse en sistemas cerrados con una torre de enfriamiento en donde solo se reponen las pérdidas por evaporación y purgas. El agua para limpieza de quipos puede recolectarse, tratarse (contiene cianuros) y se reúsa en el proceso (BREF, 2007c).

IMPACTO DE LA MANUFACTURA DE CIANUROS

Emisiones al aire

Las emisiones al aire de una planta de cianuros (NaCN y/o KCN) bien operada, que produce productos sólidos y/o soluciones se resume en el siguiente recuadro.

Recuadro 51. Principales contaminaste emitidos al aire durante la producción de cianuros alcalinos mediante la vía de neutralización de HCN (BREF, 2007c)

Contaminante	Emisiones al aire g/ton de producto seco
HCN	0.5 a 2
NH_3	0.7 a 3
NOx	100 a 500
COVs	0 a 0.01

Nota: Los intervalos de emisiones fueron obtenidos a partir de la integración de información de distintas plantas con hábitos de monitoreo diferentes, el intervalo tiene también que ver con la tecnología utilizada.

Los contaminantes anteriores se emiten de la sección de limpieza del aire de secado. Además, se tiene que considerar a los gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado, generados en calentadores para producir vapor y la energía para calentar el aire de secado (BREF, 2007c).

Emisiones al agua

Las emisiones al agua se generan principalmente en la etapa de neutralización y cristalización. El agua de desecho contiene principalmente cianuro libre y se envía a la unidad de tratamiento de cianuros previamente descrita antes de descargarse al medio ambiente. Algunas instalaciones, con tratamientos adicionales, logran reciclar la mayor parte del agua de desecho (BREF, 2007c).

El exceso de agua del a concentración de soluciones de cianuros se evapora y se recircula al proceso o se envía a la unidad de tratamiento de cianuros. Después de la unidad de tratamiento de cianuros, el efluente tiene una concentración de este contaminante (CN-) mucho menor a 0.01ppm (BREF, 2007c).

Mientras que la mayor parte del agua es evaporada y luego condensada, una pequeña cantidad de vapores no condensables debe de ser tratada antes de liberarse al ambiente. Esto se logra mediante lavadores húmedos, incineración o una combinación de ambos. Los sistemas de lavado húmedo utilizan soluciones diseñadas para contener o neutralizar estos gases. La eficiencia en la remoción de contaminantes de estos sistemas es mayor al 98%. La incineración u oxidación térmica tiene una eficiencia mayor al 99% (BREF, 2007c).

Los niveles de descarga de contaminantes de efluentes que llegan a la planta de tratamiento de aguas para una planta de NaCN y KCN como soluciones o productos sólidos se muestran resumidos en el siguiente recuadro (BREF, 2007c).

Recuadro 52. Principales contaminaste emitidos al aire durante la producción de cianuros alcalinos mediante la vía de neutralización de HCN

Contaminante	**Efluentes de proceso que llegan a la planta tratadora en g/ton de producto seco**
$NH4^{+}$-N	400 a 2000
DQO	800 a 4000
CN libre	0.4 a 6
COT	300 a 1500

Desechos sólidos

No se generan desechos sólidos durante la reacción química. Los productos fuera de especificación se reciclan al proceso mediante disolución en agua y su posterior reentrada a la etapa de neutralización y cristalización (BREF, 2007c).

Por otro lado se generan residuos contaminados con cianuros formados por los aislantes contaminados, equipo de protección personal y material de empaque dañado (por operaciones de llenado, manejo y operaciones de almacenamiento). El manejo incluye lavar estos residuos con agua antes de disponer de ellos (los metales

se envían a reciclaje a fundidoras o siderúrgicas, el resto se incinera). El agua de lavado se envía a la unidad de tratamiento de cianuros (BREF, 2007c).

Olores y ruidos

La principal fuente de ruidos en la producción de cianuros son los motes, bombas y ventiladores. El nivel de ruido se monitorea regularmente para evitar que se vuelva un problema de salud laboral. Los olores no son un problema en estas instalaciones (BREF, 2007c).

Monitoreo

El monitoreo de las emisiones al aire se lleva a cabo mediante estimaciones (cálculos) o mediante medición directa. Algunas instalaciones reportan que monitorean la eficiencia de su sistema de lavado de gases de salida diariamente para asegurar que la emisión de HCN no se convierta en un problema ambiental o de salul laboral (BREF, 2007c).

El monitoreo de las emisiones al agua se hace (en algunas plantas al menos) en tiempo real para el cianuro libre y el total, otros contaminantes se monitorean con base en análisis diarios (BREF, 2007c).

POLÍMEROS (INFORMACIÓN GENERAL)

Los polímeros, del griego “poli” (muchas) y “meros” (partes) son una familia de productos químicos que tienen en común el ser integrados por múltiples unidades mucho más pequeñas unidas químicamente de una forma particular.

Existen muchos tipos diferentes de polímeros: como los de origen natural (madera, seda, lana, algodón), semisintéticos que son polímeros naturales que son químicamente modificados (como la caseína, derivados de la celulosa entre otros) y los sintéticos (la mayoría de los plásticos, resinas etc.).

Los monómeros, que son las unidades básicas de construcción, son producidos generalmente por empresas de petroquímica secundaria con excepción de los materiales de celulosa que se derivan de la madera, algodón o de otras fuentes biodegradables y de materias primas renovables (BREF, 2007d).

Los grupos de monómeros más importantes en la actualidad son los siguientes:

- Etileno, propileno, butadieno, isopreno, estireno,
- Cloruro de vinilo, esteres vinílicos, eteres vinílicos, cloropreno,
- Ésteres acrílicos y metacrílicos, amidas y nitrilos,
- Ácido adípico, hexametilen diamina, caprolactama,
- Ácido tefeftálico, etilen glicol,

- Formaldehido,
- Aromáticos como el fenol, cresol, bisfenol A,
- Anhídrido maléico.

ESTRUCTURA

Las macromoléculas pueden ser básicamente lineales o ramificadas (con cadenas laterales) y éstas a su vez pueden ser entrecruzadas (una cadena unida a otras) como muestra la siguiente figura.

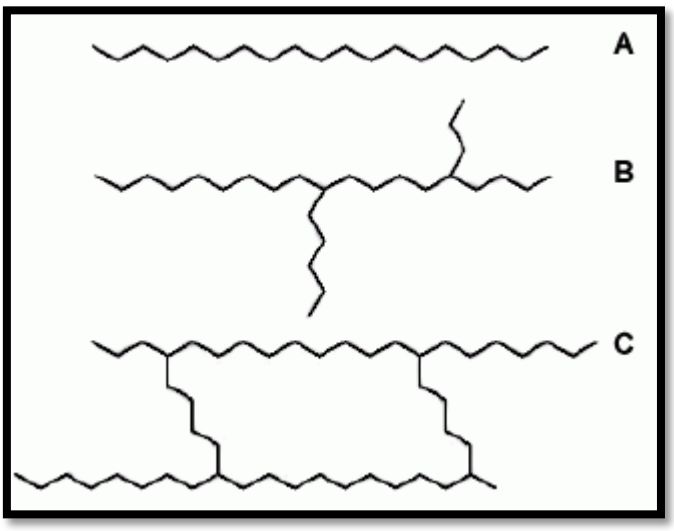


Figura 66. Estructuras básicas encontradas en materiales poliméricos. Arte tomado de (BREF, 2007d)

A. Polímeros lineales,
B. Polímeros ramificados,
C. Polímeros entrecruzados.

Actualmente existen muchas combinaciones y tipos de material, para tener una idea básica de estos materiales se parte de lo más básico. Los polímeros pueden ser compuestos por un solo tipo de monómero (homopolímero) o por varios tipos (copolímero). Los copolímeros formados por dos tipos de monómeros (A y B) los arreglos básicos de las cadenas son 3 (BREF, 2007d):

- Al azar, en donde no hay regularidad en el arreglo de los 2 monómeros,
- En bloque, donde existen segmentos de un monómero unidos a segmentos de otro monómero (que pueden considerarse bloques u oligómeros),
- Alternado, los monómeros A y B se intercalan en la estructura.

Además, los copolímeros ramificados pueden constar de una cadena hecha por un monómero con cadenas laterales unidas a ésta y formadas por el otro. A estos materiales se les llama “copolímeros de injerto” (BREF, 2007d).

Las reacciones de polimerización son estudiadas y dirigidas mediante el empleo de estadísticas. Por lo tanto, a diferencia de ciertos polímeros naturales como el ADN, los productos sintéticos siempre muestran, dados los mecanismos involucrados en la polimerización, una cierta distribución de pesos moleculares, grado de ramificación, de sustitución, entre otras propiedades y no un valor único. El peso molecular de un polímero sintético puede variar de algunos miles a millones de g/mol. La forma de

caracterizar estas propiedades químicas también es mediante herramientas propias de la estadística y un tema muy amplio para desglosarlo en detalle aquí (BREF, 2007d).

Además del peso molecular y la composición química, las propiedades físicas de estos materiales también pueden ser influidas por su distribución de pesos moleculares. Para obtener ciertas propiedades físicas (y químicas), se recurre a procesos de polimerización que generen una estructura y distribución de pesos moleculares determinada, ya sea mediante el empleo de diferentes tipos de polimerización (mecanismos de reacción) y/o el uso de uno o varias etapas de polimerización (BREF, 2007d).

PROPIEDADES

Generales

El principio básico de construcción de polímeros es muy flexible por lo que los materiales producidos pueden obtenerse de muchas maneras (no todas practicas o adecuadas para la industria) y con una gran variedad de propiedades físicas y químicas. Los productos hechos con polímeros, que incluyen objetos sólidos, fibras y películas pueden ser (BREF, 2007d):

- Rígidos o flexibles,
- Transparentes, translucidos u opacos,
- Duros o suaves,
- Degradables o resistentes al medio ambiente,
- Resistentes a condiciones especificas (medios ácidos, básicos, ataques químicos, altas temperaturas, entre otros).

Adicionalmente, pueden integrarse o mezclarse con otros materiales (como fibras de vidrio) formando materiales conocidos actualmente como “compositos” o con otros polímeros formando polímeros compuestos (que como tales también pueden integrarse a otros materiales para formar otros compositos) (BREF, 2007d).

Usualmente no hay solo un tipo de polímero que es capaz de usarse en una aplicación dada. Los materiales poliméricos alternativos son comunes hoy en día, cumpliendo con el requisito de ofrecer propiedades similares y de ser competitivos en el mercado. Los polímeros ofrecen a los consumidores una serie de ventajas para numerosos usos como (BREF, 2007d):

- Reducción de peso, con la correspondiente disminución de consumo de energía y combustibles,
- Aislamiento eléctrico para interruptores, cables, conexiones, dispositivos eléctricos y electrónicas,
- Transparencia óptica adecuada para empaque y para aplicaciones de luz y óptica,

- Resistencia a la corrosión para aplicaciones como plomería, irrigación, artículos deportivos e impermeables,
- Resistencia a químicos, hongos y decoloración (degradación) superficial,
- Materiales fácilmente moldeables para productos de forma especifica,
- Reducción de costos respecto a otros materiales (incluso otros polímeros).

Propiedades térmicas

Usualmente la materia se presenta (o clasificación) en tres estados o fases, sólida, líquida y gaseosa. En el caso de estos materiales, esta clasificación no es suficiente. Por ejemplo, muchos polímeros se descomponen químicamente antes de llegar a su punto de ebullición, otros, como los entrecruzados generalmente se descomponen antes de fundirse. Según su comportamiento térmico (básico) existen 4 tipos diferentes de polímeros (Ullmann, 2001g).

Termoplásticos. Son aquellos materiales, más o menos rígidos a temperatura ambiente que pueden ser fundidos al aplicarles calor (Ullmann, 2001g).

Termorígidos ("thermosets" en inglés). Son rígidos a temperatura ambiente, pero dada su estructura entrecruzada no pueden ser fundidos (Ullmann, 2001g).

Elastómeros (hules). Son materiales flexibles a temperatura ambiente. La mayoría son de configuración química amorfa y no presentan punto de fusión. En lugar de éste, poseen un punto de transición vítrea que por lo regular está a una temperatura mucho menor que la ambiental. Por debajo de este punto de transición, son rígidos (Ullmann, 2001g).

Elastómeros termoplásticos. Son por lo general copolímeros de bloque o mezclas de polímeros que son flexibles y muestran propiedades, a temperatura ambiente, similares a las observadas en hules vulcanizados, pero que pueden ser ablandados o fundidos al calentarlos. El proceso es reversible por lo que los productos pueden ser reprocesados, reciclados o remoldeados de ser necesario (Ullmann, 2001g).

USOS PRINCIPALES

Los materiales poliméricos se usan en aplicaciones caseras simples como bolsas, vasos, ropa entre muchos otros así como en aplicaciones ópticas avanzadas, componentes electrónicos y en aplicaciones médicas. Los principales campos de aplicación para estos materiales en Europa occidental son en empaque (37.20%), productos domésticos (20.10%), construcción (8.50%), dispositivos eléctricos y electrónicos (8.50%), automóviles (8%), aplicaciones industriales (5.8%), agricultura (2%) respecto a 48,788kton producidos en el 2003 (Ullmann, 2001g).

TECNOLOGÍAS DE PROCESADO DE POLÍMEROS

Actualmente se tienen una gran variedad de tecnologías usadas para convertir a los polímeros obtenidos químicamente en el producto final requerido. La etapa (o etapas) de conversión por lo general se hace en instalaciones separadas de aquellas dedicadas a la síntesis química. La conversión final o procesado es principalmente (al menos en la mayoría de las ocasiones) una transformación física, usando diferentes tecnologías como las siguientes (Ullmann, 2001g):

- **Extrusión** para tuberías, perfiles, hojas y aislamiento de cables,
- **Moldeo por inyección** para productos de formas muy complejas como partes de maquinaria, conexiones eléctricas y equipo médico como jeringas,
- **Moldeo por soplado** para botellas, contenedores y películas,
- **Calandrado** para películas y hojas, sirve para suavizar, abrillantar y hacer más planas las películas del material,
- **Rotomoldeado** para productos de formas grandes,
- **Pultrusión** para tubos, rodillos etc.,
- **Película soplada** para piezas o formas de materiales termoplásticos,
- **Extrusión de películas o placas** para trabajar con materiales termoplásticos,
- **Recubrimiento** para capas delgadas sobre diferentes sustratos,
- **Prensado** para trabajar con resinas,
- **Spinning** para hacer fibras de diferentes materiales (no todos los polímeros son adecuados para hacer fibras),
- **Moldeo de transferencia** para materiales termorígidos,
- **Moldeo por compresión** para materiales termorígidos,
- **Vulcanización** para hules,
- **Mezclado** aplicable de forma general.

Usualmente, las reacciones químicas no ocurren durante el procesado, excepto durante la vulcanización del hule y en algunas técnicas aplicadas a ciertas resinas con polimerización in situ, en donde la formación del polímero ocurre propiamente en la aplicación final (Ullmann, 2001g).

Normalmente al procesar los polímeros, se emiten COVs de solventes usados y restos de monómero presentes en el material. Los residuos sólidos pueden incluir restos del polímero, solventes y aditivos usados.

PRODUCTOS PRINCIPALES

Productos derivados o basados en el petróleo

Actualmente existen una gran variedad de productos para satisfacer una demanda igualmente grande con distintos productos con características muy variadas. Los polímeros derivados de monómeros generados por la petroquímica secundaria incluyen:

Polímeros estructurales en los que el polímero es el componente estructural más visible e importante del producto. Los subgrupos más importantes son (BREF, 2007d):

- Polímeros de uso general como el polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo, ESBR (hule sintético, copolímero de estireno y butadieno polimerizado en emulsión). Estos polímeros se usan en grandes cantidades y se producen a costos relativamente bajos para aplicaciones mayores como tuberías, películas, perfiles, contenedores, botellas, hojas, láminas, llantas entre otros.
- Polímeros de ingeniería y hules especiales como el ABS (copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno), poliamidas, poliésteres, poliacetatos, polimetil metacrilatos, EPDM, NBR entre otros. Estos materiales se usan en aplicaciones especiales, comúnmente para hacer partes pequeñas como clips, válvulas, partes especiales de maquinaria y tienen un costo intermedio.
- Productos de alto desempeño como poliimidas, politetrafluoetilenos, polisulfonas, poliéter cetonas, hules fluorados y siliconados entre otros. Son materiales producidos en volúmenes bajos a alto costo, se usan para cumplir con demandas específicas como resistencia a solventes, altas temperaturas, ataques químicos, propiedades ópticas específicas, pureza extrema para aplicaciones medicas criticas entre otros.
- Polímeros termorígidos como poliésteres, resinas epóxicas, fenólicas y de alquilo, frecuentemente usados como recubrimientos o agentes de refuerzo para fibras en una amplia gama de aplicaciones.

Y **polímeros funcionales** que son aquellos usados como aditivos para lograr propiedades (o funciones) específicas. Por lo regular constituyen una pequeña parte, frecuentemente no perceptible, del producto o sistema del que forman parte. existen los siguientes subgrupos (BREF, 2007d):

- Aplicaciones generales como dispersantes, tensoactivos, floculantes, espesadores, superabsorbentes, adhesivos y pegamentos. En esta categoría hay polímeros de gran volumen de producción (baratos) basados en el poliacetato de vinilo, poliacrilatos y polivinil alcoholes.
- Aplicaciones técnicas especiales como membranas, fibras ópticas, productos con conductividad eléctrica y de emisión de luz. En esta categoría se tienen materiales de alto costo, usados en pequeñas cantidades, donde la funcionalidad y no sus propiedades mecánicas, son importantes.

Por lo general, los polímeros amorfos tienen una estructura desordenada, un punto de ablandamiento y son transparentes, mientras que los cristalinos tienen una estructura ordenada, un punto de ablandamiento y de fusión y son en su mayoría opacos (BREF, 2007d).

De los materiales poliméricos derivados del petróleo, o más propiamente dicho, de monómeros producidos por la industria petroquímica secundaria, hay 7 grupos o familias de materiales que constituyen el 80% del consumo total de polímeros, estos

son las poliolefinas (polietileno y polipropileno, PE y PP respectivamente), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), poli(etilen tereftalato) (PET), hule sintético ESBR (Emulsion Polymerized Styrene Butadiene Rubber) y resinas no saturadas de poliéster (UP) (BREF, 2007d).

Dentro de cada grupo de productos, existe una amplia variedad de grados, optimizados para diferentes aplicaciones, algunos de tipo genérico, otros, hechos a la medida. Por ejemplo (Ullmann, 2001g).

- Polietileno con buenas propiedades de flujo para moldeado por inyección,
- Polietileno con estabilidad de largo plazo para tuberías,
- Polietileno especial para moldeo por soplado para hacer tanques de combustible para automóviles.

Algunas aplicaciones demandan productos muy específicos, tanto que no son intercambiables con otros. Algunos materiales tienen bajos pesos moleculares, otros pesos muy elevados y mientras que algunos tienen una distribución de pesos moleculares muy estrecha, otros la tienen muy amplia. Las propiedades finales del producto, tanto físicas, químicas como reológicas dependen de estos parámetros y otros mas que se estudian en literatura técnica especializada (Ullmann, 2001g).

Productos basados en recursos renovables

Los polímeros que provienen de fuentes renovables fueron los primeros en usarse, los principales son (BREF, 2007d):

- Fibras de celulosa, provenientes del algodón y la madera, así como sus derivados como el acetato de celulosa,
- Fibras de polipéptidos como la lana,
- Plásticos derivados del acetato de celulosa,
- Hule natural, compuesto de resina de arboles (poliisopreno).

Mientras que estos productos han permanecido competitivos en el mercado actual (hules, fibras de rayón o viscosa), otros han sido substituidos por materiales sintéticos por razones económicos, de desempeño o por el impacto ecológico de su explotación (Ullmann, 2001g).

Intentos recientes para desarrollar plásticos basados en la lana (lana sintética) han logrado materiales útiles a mercados muy específicos (instrumentos musicales, botes, laminados para pisos). Los productos derivados del maíz (ácido poli(láctico)) y mezclas de almidones con polímeros derivados de la petroquímica presentan una nueva alternativa para producir plásticos.

Generalmente, los materiales obtenidos de materias primas renovables se pueden usar para producir productos de larga vida útil para la industria de la construcción,

automotriz y naval, o para productos de coarta vida útil como películas biodegradables para empaque (Ullmann, 2001g).

Polímeros biodegradables

Actualmente el mercado de polímeros biodegradables es todavía limitado a ciertas aplicaciones. Hace décadas cuando se establecieron metas de sustitución de materiales no biodegradables por aquellos que si lo son con fines políticos y ambientales, llevaron al desarrollo de materiales que con el tiempo probaron ser alternativas imprácticas por problemas en el desempeño, dificultades en el procesado, elevados costos y algunas veces por un impacto ambiental no definido. Algunos materiales de relativamente reciente aparición en el mercado, han logrado mejores resultados, sobre todo en aquellas aplicaciones donde la biodegradabilidad es una ventaja técnica como (Ullmann, 2001g):

- Películas usadas en la agricultura,
- Bolsas de basura para compostaje las cuales proveen de un manejo más fácil de desechos,
- Recubrimiento de productos de papel,
- Películas higiénicas como toallas sanitarias y aplicaciones para funerarias.

La biodegradabilidad no depende del origen de las materias primas, sino de la estructura química. Por lo que productos biodegradables presentes en el mercado provienen de recursos renovables y no renovables. Mientras el celofán, el almidón y el polihidroxibutirato han existido en el mercado desde hace muchos años, nuevos desarrollos como la poli(L-lactida) y así como un grupo numeroso de otros polímeros y copolímeros derivados del petróleo (Ullmann, 2001g).

Hoy en día, el desarrollo de un material incluye, entre otros, estudios de impacto ambiental y de reciclado, propiciando el desarrollo de una industria sustentable. El mercado de productos poliméricos biodegradables se estima en una demanda de 50 a 200kton por año en Europa occidental con un consumo anual de 8kton/año, por lo que, a pesar de lo pequeño del mercado, todavía hay mucho espacio para estos materiales, presentes y futuros.

Producción de polímeros

En el año 2003 se produjeron aproximadamente 169 millones de toneladas de plásticos en el mundo, con una tendencia creciente en los últimos 33 años (desde 1970) y un nivel de consumo mayor que el que se tiene del acero y el aluminio (BREF, 2007d).

Los principales productores de estos materiales en el mundo son los Estados Unidos de América con el 27.2%, Japón con el 8.9% y Alemania con el 7.9% (BREF, 2007d).

Nota: La producción de los monómeros utilizados para obtener estos materiales en México se considera parte del sector de “Petróleo y Petroquímica” y se pueden consultar en la guía de dicho sector. Algunas empresas que hacen polímeros o productos finales a partir de éstos, sintetizan u obtienen sus propios monómeros; por ejemplo, en algunas empresas petroquímicas (como PEMEX Petroquímica), se producen ciertos grados de varios polímeros (como el LDPE).

POLIOLEFINAS

INFORMACIÓN GENERAL

Polietileno

Es el polímero mas producido a nivel mundial y está presente prácticamente en todos lados. Desde que fue puesto a disposición del ser humano, se empezó a utilizar para aislantes de cables. Actualmente por sus propiedades y características es un material de uso general (BREF, 2007d).

Se pueden hacer grados suaves y flexibles, así como duros, resistentes y de uso más rudo, Se encuentra en objetos de todas dimensiones con diseños simples y complejos. Entre otros, se puede encontrar en objetos del día a día, en empaques, tuberías y juguetes (BREF, 2007d).

El consumo de polietileno ha aumentado por arriba del crecimiento promedio del producto interno bruto. Se estima que el consumo total anual es de 62 millones de toneladas (año 2001) con un consumo cercano a 10kg/persona. En Europa Occidental, el volumen de este polímero usado en 2001 fue de cerca de 11 millones de toneladas (35kg/persona) (BREF, 2007d).

Las plantas que lo producen usualmente son complejos petroquímicos que están cerca de refinerías que producen el etileno o son parte de esas refinerías. En Europa Alemania y Francia cuentan con 11 plantas de producción de distintos tipos de polietileno, Bélgica con 8, Italia con 7 y España con 5. Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del producto, existen diferentes tipos que requieren diferentes procesos de producción (síntesis) donde la principal diferencia es la densidad del producto final (BREF, 2007d).

Polietileno de baja densidad (Low Density Polyethilene o LDPE)

Es el tipo más antiguo que hay. Se produce en un proceso (de síntesis) de alta presión. Es suave, resistente y flexible por la estructura química altamente ramificada. La densidad típica es de 915 a 935kg/m^3. Cuando es deformado, puede recuperar su forma original por su elasticidad natural. El polietileno sintetizado por el proceso de alta presión presenta un índice de flujo de material fundido muy alto, lo que facilita el procesado del producto, más que para los otros tipos de polietileno. Se usa como material aislante de larga vida útil, cubiertas removibles, bolsas de carga,

material de empaque y películas para cubiertas en la industria agraria. (BREF, 2007d).

Polietileno de alta densidad (High density Poliethylene HDPE)

Es el polietileno más rígido y menos flexible de todos por la alta cristalinidad de su estructura química. El HDPE tiene también una estructura química poco ramificada por lo que las cadenas se pueden superponer unas con otras más fácilmente, lo que lleva a una densidad mayor, usualmente mayor a 940kg/m^3 (BREF, 2007d).

Según su distribución de pesos moleculares, existen dos tipos de HDPE, el tipo 1 que tiene una distribución estrecha, se usa para hacer embaces y recipientes de futras, vegetales o bebidas. El tipo 2 de una distribución más amplia se usa para botellas no transparentes, contenedores y tuberías. Aunque el HDPE es un material rígido, se puede usar para hacer películas muy delgadas (del tipo 2) que son muy ligeras y hasta cierto punto frágiles (BREF, 2007d).

Polietileno lineal de baja densidad (Linear low density Poliethylene LLDPE)

Es el miembro más reciente de la familia de estos materiales, es similar al HDPE pero con una menor cristalinidad dado el mayor número de cadenas laterales cortas. Sin embargo, también tiene una densidad menor. Si esta propiedad se ubica entre 930 y 940kg/m^3 se le conoce también como polietileno de media densidad (BREF, 2007d).

El LLDPE se usa para hacer productos flexibles así como rígidos. Se usa frecuentemente en mezclas con polietilenos, antes mencionados, para hacer películas delgadas. Se usa también como material de empaque a partir de películas multicapa. El LLDPE es muy resistente y mantiene su forma, estas propiedades son muy útiles para la manufactura de objetos largos y planos (BREF, 2007d).

Polipropileno (PP)

El polipropileno es uno de los termoplásticos más importantes a nivel mundial. En Europa Occidental la producción llego a 8000kton en el 2002. Este material se encuentra en una gran variedad de productos y aplicaciones, ya sea transparente o pigmentado, como en empaques de alimentos, textiles, componentes automotrices, dispositivos médicos y artículos de uso civil en general (BREF, 2007d).

En muchos casos, el polipropileno se sintetiza en los mismos complejos petroquímicos (o químicos) en los que se sintetiza el polietileno. Las propiedades de este material son influidas de forma determinante por el proceso de polimerización aplicado y el catalizador usado (BREF, 2007d).

El PP es un polímero lineal derivado de una olefina (el propileno o CH_2=CH-CH_3) que al polimerizar deja un grupo metilo orientado de una forma determinada que le confiere propiedades determinadas al material. El polímero atáctico (aPP) presenta

grupos metilo orientados de forma aleatoria, el llamado isotáctico (iPP) presenta los grupos metilo orientados hacia un lado y el sindiotactico (sPP) con un arreglo alternado. Un incremento en la tacticidad (regularidad en el arreglo de los grupos metilo) lleva a un aumento en el grado de cristalinidad, temperatura de flujo, fuerza de tensión, rigidez y dureza (BREF, 2007d).

El polipropileno isotáctico (iPP) es de gran interés industrial (con un grado de cristalización de 40 a 60%). El PP no cristalino atáctico se usa como elastómero en copolímeros de PP. La producción de sPP ha sido posible recientemente solo al desarrollo de los catalizadores adecuados. Se caracteriza por su alta flexibilidad, cristaliza lentamente y al mismo grado que el iPP (Ullmann, 2001g).

El PP muestra una resistencia buena a la ruptura y al impacto, tiene una estabilidad dimensional bajo calentamiento mayor al polietileno y no es tan resistente a la oxidación como este último. Propiedades como el grado de polimerización, intervalo de temperatura de fusión, fuerza de tensión, rigidez y dureza aumentan con el incremento de la fracción isotáctica. El polipropileno tiene una estructura compleja, pudiéndose determinar en este material (o familia de) hasta cuatro superestructuras. La exposición al oxígeno y a la radiación de alta energía lleva a la descomposición de la estructura y por consiguiente hace frágil y quebradizo al material (BREF, 2007d).

El polipropileno natural es muy transparente, no resiste la luz UV si no está estabilizado, es impermeable, resistente a ácidos no oxidantes, lejías (solución de tipo básica, comúnmente de NaOH o KOH), soluciones salinas, solventes, alcohol, jugos de frutas, leche y aceites, grasas y detergentes, sin embargo no es resistente a hidrocarburos aromáticos y clorados como el benceno, gasolina y oxidantes fuertes. (BREF, 2007d).

El polipropileno tiene un punto de fusión mayor, menor densidad, buena dureza y resistencia mecánica. Estas propiedades dependen del grado de cristalinidad y tipo de copolímero adicionado. Los productos de PP pueden incluir hule para modificar sus propiedades a bajas temperaturas o con agentes de volumen minerales o fibras de vidrio para incrementar la rigidez y la estabilidad dimensional (BREF, 2007d).

ALTERNATIVAS DE PROCESO

Polietileno de baja densidad (LDPE)

El proceso de síntesis química del LDPE es muy general en la industria química (o petroquímica según se vea) y el diseño básico no cambia de compañía a compañía. La mayor variación está en el reactor, que puede ser tubular o autoclave. La elección entre ambos es dictaminada principalmente por el tipo de producto deseado. En principio, los procesos con reactor tubular hacer LDPE con buenas propiedades ópticas, mientras los de autoclave hacen LDPE con buenas propiedades para recubrimientos por extrusión y copolímeros más homogéneos (BREF, 2007d).

Los productos de uso general pueden ser obtenidos por ambos tipos de reactor. El nivel de conversión del etileno alcanzado en un reactor tubular es típicamente mayor que en reactores de autoclave, el consumo de energía por tonelada de producto es muy parecido en ambas tecnologías. Los factores importantes que influyen en el nivel de conversión y consumo de energía son:

- Distribución de peso molecular. Entre más abierta sea se tiene una conversión más alta y un menor consumo de energía (BREF, 2007d).
- Transferencia de calor: para reactores tubulares, la conversión de etileno se puede aumentar manteniendo la calidad de producto deseada al mejorar la eficiencia de transferencia de calor (aumentando el área o el coeficiente de transferencia) (BREF, 2007d).
- Sistema de iniciación de reacción: La optimización de éste lleva a una conversión más alta para obtener el mismo producto. Los procesos con autoclaves operan típicamente con iniciadores orgánicos. Los reactores tubulares pueden operarse con oxígeno puro, peróxidos/oxígeno o peróxidos como iniciadores. La operación con peróxidos alcanza mejores conversiones (Ullmann, 2001g).

A pesar de la influencia del tipo de reactor y las variables anteriores, la calidad y diseño del producto es lo que tiene más impacto tiene en el consumo de etileno, energía y por ende, en los costos, productos con especificaciones más exigentes tienden a ser más costosos. La diferencia de distribución de pesos moleculares puede explicar el 20% de las diferencias en conversión de etileno y uso de energía. Diferencias en el mezclado de producto y objetivos de calidad pueden explicar otro 10% (BREF, 2007d).

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

Los principales procesos de síntesis para el LLDPE son el de fase gas y el de solución. En Europa, la tasa entre el proceso en fase gas y el de solución es de 60/40. La selección del proceso se basa en las siguientes variables:

- Propiedades deseadas en los productos,
- Elección de la α-olefina (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno),
- Densidad del producto,
- Distribución de pesos moleculares (unimodal o bimodal por lo general),
- Tecnología disponible,
- Aspectos económicos generales.

El proceso en fase gas se prefiere para hacer copolímeros con 1-buteno, mientras que el proceso de solución se prefiere para hacer copolímeros con 1-octeno. El 1-hexeno se puede aplicar en ambos procesos. Los copolímeros con 1-hexeno y 1-octeno tienen mejores propiedades mecánicas que los productos basados en el 1-buteno (Ullmann, 2001g).

En el proceso de fase gas, el polímero es mantenido en fase sólida, mientras que el monómero y comonómero se mantienen en fase gas, sirviendo además para mantener el lecho fluidizado y para remover la energía (térmica) generada. El estado sólido impone por sí mismo un límite en la temperatura de operación y en el intervalo de densidades del producto. La nueva generación de procesos de este tipo puede operar en modo de condensación, lo cual mejora la remoción de calor y la productividad del reactor. Para este propósito, el comonómero (como el 1-hexeno) y/o el solvente condensable (para este caso el hexano) se añade al proceso. Mediante la condensación de estos componentes en el ciclo de reciclaje, se mejora la remoción considerablemente. El proceso en fase gas para producir LLDPE también se puede usar para producir HDPE (Ullmann, 2001g).

En el proceso de solución, el polímero es disuelto en una mezcla de solvente y comonómero. Olefinas alfa más pesadas generan mejores mezclas con hidrocarburos alifáticos lineales (usualmente de C6 a C9); mientras la aplicación de 1-buteno como comonómero requiere de una presión de operación mayor para asegurar la formación de una fase. Este proceso es muy versátil en cuando a la generación de productos con diferentes densidades. Típicamente los reactores operan adiabáticamente aunque es posible incluir ciclos de enfriamiento para mejorar la tasa de polímero/solvente. Reduciendo el consumo de energía para la evaporación del solvente. La tasa mínima de polímero/solvente se determina por la máxima temperatura de operación del catalizador, la capacidad de remoción de calor y la máxima viscosidad manejable del producto (Ullmann, 2001g).

Ambos procesos pueden producir productos con una distribución de pesos moleculares unimodal y bimodal. Actualmente, productos bimodales se hacen en sistemas duales de reactores. Son mas intensivos en energía (usan más energía por unidad de producto) y requieren de una inversión de capital mayor y de un sistema de control considerablemente más robusto. Algunos licenciadores de tecnología ofrecen procesos de un solo reactor con un sistema de catalizadores dual, capaz de producir productos bimodales a costos menores (BREF, 2007d).

El proceso de fase gas es el más utilizado en el mundo con variaciones derivadas de pequeñas mejoras tecnológicas. El proceso de solución es menos general aunque existe un grupo de compañías químicas que lo usan y apoyan fuertemente con investigación (BREF, 2007d).

Polietileno de alta densidad (HDPE)

Los procesos de suspensión en lechada y en fase gas son los dos principales tipos de proceso para sintetizar HDPE que se pueden subdividir en (BREF, 2007d):

- Proceso en suspensión con reactores agitados e hidrocarburos de C5 a C9 como diluyentes,
- Proceso en suspensión con reactores con recirculación y hexano como diluyente,

- Proceso en suspensión con reactores con recirculación e isobutano como diluyente,
- Proceso en fase gas con reactor de lecho fluidizado,
- Proceso en suspensión/fase gas en combinación, consistentes en un reactor de bucle con propano como diluente en serie con un reactor de lecho fluidizado.

La principal diferencia entre los productos obtenidos se debe principalmente a las siguientes variables (BREF, 2007d):

- El sistema de enfriamiento. Evaporación y condensación del solvente, enfriado externo, enfriamiento de los gases,
- Sistemas de uno o dos reactores,
- El grado de mezclado de los polímeros en el o los reactores,
- Capacidad de remoción de ceras del sistema,
- Sistema de catálisis empreado (Ziegler-Natta, cromo o metaloceno),
- Tipo del solvente empleado (desde propano supercrítico a C9).

Las elecciones de proceso para una nueva planta dependerán de la mejor combinación de etapas de proceso, eficiencia y flexibilidad, así como de variables de mercado, logísticas y económicas. Actualmente existe un número relativamente grande de licenciadores de tecnología (Basell, Borealis, BP, Chevron/Phillips, Sovay, Univation etc.) (BREF, 2007d).

MANUFACTURA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE)

Las plantas de olefinas modernas, propias de refinerías petroquímicas, producen etileno con la suficiente pureza para abastecer procesos de alta presión para producir LDPE. Si la planta de LDPE está en el mismo complejo petroquímico (o químico según se considere) El etileno fresco se entrega mediante tubería desde la sección de almacenamiento o directamente de la planta de olefinas (BREF, 2007d).

La presión de abastecimiento va de 1 a 10MPa. El número de etapas de compresión depende de la presión del etileno depende de la presión de la fuente de etileno. El reactor de polimerización opera entre 150 a 350MPa y usualmente se usan de 2 a 4. Ya que el etileno se utiliza para remover el calor generado por la reacción exotérmica, no todo reacciona en el reactor. El gas sin reaccionar se recicla al proceso luego de mezclarse con etileno fresco antes de la succión del primer compresor (BREF, 2007d).

Para adecuar el proceso de producción y obtener las propiedades deseadas, se utilizan diferentes sistemas de iniciación y agentes de transferencia de cadena (agentes modificadores). Usando oxígeno y/o peróxidos orgánicos. Para controlar la distribución de pesos moleculares, se usan aldehídos, cetonas y/o alcoholes o hidrocarburos alifáticos añadidos a la corriente de monómero (BREF, 2007d).

El reactor se protege mediante sistemas de relevo de presión que garantizan la seguridad en caso de que la reacción se dispare. Cuando esto ocurre, se manifiesta mediante un incremento abrupto en la presión y temperatura del sistema (BREF, 2007d).

La presión de operación se controla mediante una válvula de control a la salida del reactor. Particularmente para este caso. La mezcla de etileno y polímero se calienta mientras se despresuriza (efecto Joule Thomson inverso), es necesario un sistema de enfriamiento a la salida del reactor (un intercambiador de calor). El polímero y el etileno que no reaccionó se separan en un primer separador (HPS o separador de alta presión) que opera entre 15 a 30MPa (BREF, 2007d).

El etileno que no reaccionó se enfría en una serie de enfriadores con agua que generan vapor de baja presión. Cada enfriador antecede a un pequeño separador para eliminar las ceras formadas por oligómeros. La corriente de polímero sigue a otro separador de baja presión (LPS) para remover lo que queda de etileno disuelto (a menos del 1% en peso). La presión de operación tiene que ver con la eliminación del gas y el costo de compresión. El gas separado en esta etapa también se recicla al proceso. Se comprime en varis etapas para equipararse a la que tiene la corriente de etileno fresco. Si la planta está conectada con la de olefinas (usualmente a un “cracker”) una pequeña corriente de etileno se envía hacia ella como purga para evitar la acumulación de impurezas en el proceso (BREF, 2007d).

El separador de baja presión usualmente está instalado sobre un extrusor para que el polímero desgasificado se alimente directamente a este último y luego se envíe a un peletizador sumergido en agua. Si se requiere, se pueden verter aditivos al producto mientras está fundido en el extrusor. Después del peletizado, el producto se seca y se guarda, el control de calidad puede tomar muestras en este punto para comprobar la calidad y propiedades del material en este punto. Si se necesita el producto se mezcla en silos especiales para absorber variaciones en las propiedades del material (por las variaciones en la reacción química a lo largo del material) (BREF, 2007d).

Si se usan presiones mayores, pueden emplearse silos de almacenamiento temporal para ayudar al desgasificado del producto. Después el producto se mueve neumáticamente hacia silos de almacenamiento o directamente se envía al área de empaque o a las áreas de carga a granel (BREF, 2007d).

Se requiere de quipo y tecnología especial para poder mantener un proceso de alta presión como el diseño de recipientes de alta presión, compresores, bombas, sistemas de relevo y demás detalles de este tipo usualmente se consideran información reservada. Diferentes diseños de compresores se han usado buscando el ahorro de energía y la operación más estable, actualmente existen compresores de alta presión que realizan varias etapas de compresión (una corriente intermedia sale del compresor, se enfría y regresa a otra etapa en el mismo equipo). La siguiente figura muestra un esquema simplificado del proceso de alta presión para sintetizar polietileno de baja densidad (BREF, 2007d).

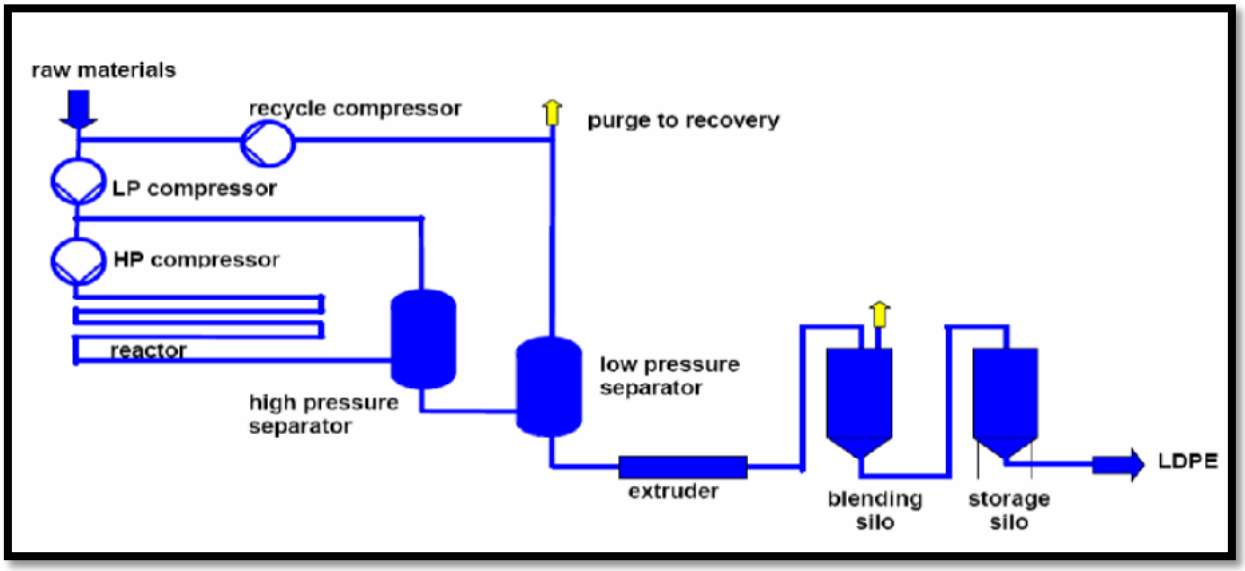


Figura 67. Proceso de alta presión para producir polietileno de baja densidad o LDPE. Arte tomado del (BREF, 2007d)

Autoclave

Es un recipiente con un agitador para asegurar una mezcla lo más homogénea posible, opera como un CSTR ("Continous Stirred Tank Reactor" o Reactor continuo agitado). Los volúmenes de estos reactores varían entre 250 hasta 1500 litros. El tiempo de residencia varía entre 30 y 60 segundos dependiendo de la tecnología usada. En la mayoría de los casos, el motor eléctrico del agitador se instala por la parte superior del reactor. El etileno entra a éste al mismo tiempo que se usa para enfriar el motor (Ullmann, 2001g).

La forma elongada del reactor es con fines de mantenimiento. La relación L/D es determinada según el producto deseado. Las autoclaves más largas (mayor L/D) permiten tener diferentes perfiles de temperatura al dividir el reactor en zonas. El uso de diferentes perfiles de temperatura permite tener un mayor control sobre la reacción para poder determinar las propiedades deseadas en el producto. La temperatura se controla en cada zona mediante la inyección controlada de peróxidos orgánicos que actúan como iniciadores. Estos iniciadores se descomponen bajo la influencia de las condiciones de operación, generando los radicales libres que inician la reacción de polimerización. Para mantener la temperatura de reacción en un punto de control, se usan diferentes tipos de iniciadores. Durante el proceso, es importante que se consuman los iniciadores por completo antes de que el producto y los gases remanentes (etileno que no reaccionó) salgan del reactor. Si sale un exceso de radicales libres salen del reactor, la reacción de polimerización puede continuar fuera de éste. Esto causa problemas en el proceso y productos fuera de especificaciones. Los iniciadores se disuelven en un hidrocarburo usado como solvente. La solución se

inyecta a través de entradas laterales y algunos diseños también usan este tipo de entradas para inyectar el etileno (no por la misma entrada usada para la solución). La temperatura del gas de etileno se aprovecha para ayudar a controlar la temperatura del reactor, que se vuelve muy importante (el control de temperatura) entre más exigentes sean los estándares del producto. Las temperaturas de operación varían entre 180 y 300ºC. Las paredes del reactor también cuentan con el espacio para la instalación de elementos térmicos, de válvulas de relevo y otros instrumentos necesarios (Ullmann, 2001g).

En la polimerización del etileno a alta presión, el etileno se usa como elemento refrigerante del sistema para remover la energía de la reacción exotérmica. La conversión hacia el polímero, en condiciones adiabáticas, se estima mediante la siguiente ecuación (Ullmann, 2001g):

$$\textbf{Conversión}(\%) = \textbf{0.075}(\textbf{temp de reacción} - \textbf{Temp de entrada del etileno})$$

Reactor tubular

Los reactores tubulares comerciales son típicamente entre 1000 y 2500m de largo. Son construidos en forma de serpentín dando vueltas cada 10 a 15 metros en una bahía de concreto. En los años 1960s el diámetro interior no era mayor a 25mm. Actualmente éste llega a los 100mm gracias al desarrollo de materiales metalúrgicos. La relación del diámetro exterior entre el interior (D_{out}/D_{in}) de 2.1 a 2.5. Los elementos térmicos se instalan a lo largo del reactor para dar seguimiento a la reacción de polimerización. También se tienen entradas para inyectar los iniciadores y sistemas de relevo de presión localizados en puntos selectos (Ullmann, 2001g).

La primera sección del reactor es propiamente de precalentamiento. El etileno necesita ser calentado antes de que se inicie la reacción. Como iniciador se utiliza oxígeno diatómico (puro o en aire) aunque también se pueden usar peróxidos. La temperatura de iniciación de la polimerización va de 140ºC (peróxidos) a 180ºC (oxígeno). Cuando se usa oxígeno, el aire se adiciona al etileno en las zonas de baja presión. En el caso de usar peróxidos, la cantidad se controla mediante el ajuste de la velocidad de las bombas de alta presión. El control de la reacción de polimerización se hace mediante la temperatura aunque no da la suficiente flexibilidad para determinar las propiedades deseadas en el producto. Por lo tanto, se adicionan agentes de transferencia de cadena (modificadores) cuando es necesario. Típicamente se usan aldehídos, cetonas o alcoholes. Si se opera a altas temperaturas, incluso se pueden usar hidrocarburos alifáticos menos activos (Ullmann, 2001g) .

La inyección de la mezcla de aire/etileno o del iniciador en diferentes puntos del reactor genera zonas de mayor temperatura (picos), seguidas de zonas de enfriamiento en donde el calor de reacción es removido de la mezcla. Estos ciclos de picos y zonas de enfriamiento se repiten a lo largo del reactor. Debido a la mejor transferencia de energía en estos reactores, se logran conversiones de etileno de hasta el 36% (en una autoclave logran conversiones cercanas al 20%). La

conversión influye también en las propiedades del producto (cambia la viscosidad, la transferencia de energía etc.). A conversiones mayores aumenta el grado de ramificación de las cadenas (Ullmann, 2001g).

La energía generada por la reacción puede recuperarse mediante chaquetas de enfriamiento. De esta forma, se puede generar vapor de baja presión, convirtiendo al reactor en un generador neto de energía. Actualmente se usan sistemas cerrados de enfriamiento para reducir al máximo el uso de agua fresca. El acondicionamiento adecuado del agua de enfriamiento ayuda a proteger al reactor contra la corrosión. El consumo de iniciadores (peróxidos u oxígeno) es de 0.2 a 0.5g/kg de producto (en autoclave es de 0.2 a 1g/kg de producto) (BREF, 2007d) (Ullmann, 2001g).

Otros materiales que se producen usando el proceso de alta temperatura (reactor tubular o de autoclave)

Además del LDPE existen otros materiales producidos usando la misma tecnología ya descrita, las familias de resinas producidas mediante el proceso de alta presión, a escala comercial son (Ullmann, 2001g):

- Copolímeros de etileno-vinil acetato (EVA),
- Copolímeros de etileno y ácido acrílico (EAA),
- Copolímeros de etileno y ácido metacrílico (EMA),
- La mayoría de los grados de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE),
- Polietileno de muy baja densidad (VLDPE),
- Polietileno de ultra baja densidad (ULDPE).

Para producir los materiales anteriores, se requiere de una inversión adicional para protección contra la corrosión, enfriamiento y refrigeración, equipo de extrusión y unidades de proceso para reciclar los comonómeros después de la purificación. Los copolímeros EVA son los más importantes considerando su volumen (BREF, 2007d).

Consumos

Para hacer una tonelada de LDPE se consumen 1005 a 1044kg de monómero (1018 como promedio), el consumo de energía directa va de 720 a 1650kWh (1075 de promedio), el consumo de energía primaria va de 2070 a 3500kWh. El consumo de agua va de 1.7 a 5.2m^3 (2.9 de promedio) (BREF, 2007d).

La energía directa es aquella que se entrega o usa el proceso, para calcularla se considera una eficiencia de generación y transferencia de energía eléctrica del 40% y del vapor del 90%. La energía primaria es aquella generada al quemar los combustibles usados. La diferencia entre la energía directa y primaria es debido a las pérdidas e ineficiencia del proceso. La energía directa sirve para ver las necesidades del proceso, la primaria para ver el consumo de energéticos y su correspondiente costo y nivel de emisión de gases de combustión (BREF, 2007d).

Para el caso de los copolímeros de etileno-vinil acetato (EVA) se consumen por tonelada de copolímero producido, 1020kg de monómeros, 1250kWh de energía (directa) 2.8m^3 de agua (BREF, 2007d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE)

La emisión de contaminantes por tonelada de LDPE de polvos a la atmósfera es de 17 a 61g (31 de promedio), de 1270 a 4530g de COVs (2400g de promedio).

Las aguas de desecho llevan en su caudal por tonelada de LDPE de 19 a 150g de contaminantes medidos como DQO (BREF, 2007d).

Los desechos sólidos inertes van de 0.5 a 2.2kg por tonelada de LDPE mientras que los residuos peligrosos van de 1.8 a 9.8kg por tonelada de producto. Los primeros generalmente se disponen en un vertedero mientras que los segundos se llevan a una instalación especializada en su tratamiento (para recuperación, coproceso etc.) o se incineran (BREF, 2007d).

Para el caso de la producción **de copolímeros de etileno y vinil acetato** se emiten por tonelada de copolímero 29g de polvos, 4470g de COVs (generalmente 18% en peso de vinil acetato). Las aguas de desecho llevan cerca de 70g de contaminantes medidos como DQO, los desechos sólidos inertes incluyen 1.3kg y los residuos sólidos (BREF, 2007d).

Además, se deben de considerar los gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado en calentadores, secadores y otros equipos que generan la energía térmica, eléctrica o vapor usado en la instalación (de ser el caso). Muchas veces la planta productora de estos materiales está integrada en complejos petroquímicos o químicos que proveen de estos servicios cuando son necesarios (BREF, 2007d).

MANUFACTURA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)

Existen dos clases principales de procesos para producir HDPE de tipo 1 (con distribución de peso molecular estrecha) y del tipo 2 (con distribución de peso molecular amplio). Estas clases son:

- En suspensión, también conocido como de “slurry” o lechada,
- En fase gas.

Además de los anteriores, el HDPE de tipo 1 también se puede sintetizar mediante el proceso de solución. El proceso para hacer HDPE usa normalmente catalizadores de Ziegler (basados en titanio) o de Philips (basados en cromo). Recientemente se usan también catalizadores de metaloceno. En general, los catalizadores de Ziegler pueden usarse en todos los tipos diferentes de procesos para obtener el tipo 1 de HDPE. Los proceso con reactor de bucle (o de ciclo) y los de reactor de fase gas operan a mayores temperaturas que los de suspensión con reactor agitado usando

un solvente con un mayor punto de ebullición y por lo tanto son más adecuados para la producción del HDPE de tipo dos (BREF, 2007d).

Los procesos de reactor de bucle y los de fase gas normalmente tienen un solo reactor mientras que los de reactor agitado o STR (Stirred Tank Reactor) típicamente tienen 2 o más para alcanzar una capacidad de producción razonable y para contar con la flexibilidad para producir el HDPE de tipo 2 usando catalizadores de Ziegler (BREF, 2007d).

El comonómero usado (1-buteno, 1-hexeno) sirve para controlar la densidad del polímero mientras que el hidrógeno se usa para el control de peso molecular. Comparado con los procesos de fase gas, el de lechada está limitado por su capacidad de generar polietileno de menor densidad ya que la solubilidad del polietileno en el diluyente se incrementa con el aumento de su densidad. El aumento de la cantidad de polímero disuelto (en el diluyente) incrementa la viscosidad de la corriente, lo que puede causar problemas en la operación del reactor y el equipo corriente abajo de éste. La solubilidad en el hexano es mayor que la que se observa en el isobutano. Los procesos de fase gas no tienen este problema y por lo tanto, pueden producir ambos tipos de productos, el HDPE y el LLDPE aplicando diferentes tipos de catalizadores (BREF, 2007d).

Tradicionalmente, los catalizadores con base en el cromo se han usado en procesos de reactor de bucle y de fase gas para producir HDPE de tipo 2 (distribución de peso molecular amplia), mientras los catalizadores Ziegler se han usado para HDPE de tipo 1 (distribución de peso molecular estrecha). Sin embargo, el proceso con por lo menos 2 reactores en cascada, es posible controlar (en este caso, ampliar) la distribución de pesos moleculares y la distribución de comonómeros en el producto final mediante la operación de cada reactor con condiciones diferentes. Los productos obtenidos de esta forma son conocidos como “bimodales” y por lo general tienen mejor desempeño que los unimodales de igual densidad y peso molecular. Se usan reactores agitados especialmente para estos productos (los bimodales) aunque también se pueden usar reactores de bucle (BREF, 2007d).

Los procesos de reactores duales que consisten en un reactor de bucle operado con propano supercrítico seguido de uno de lecho fluidizado de fase gas se han desarrollado específicamente para la producción de polietileno bimodal. Esta combinacio0n da flexibilidad para hacer materiales de distribución de peso molecular abierta y para los de baja densidad, ampliando la ventana de operación desde el LLDPE hasta HDPE (BREF, 2007d).

Una desventaja del proceso de lechada es que el diluyente contenido en ésta, tiene que ser separado del polímero (en polvo generalmente) y purificado antes de reciclarse al reactor. Esta etapa de proceso es más complicada y costosa que el correspondiente ciclo de reciclaje en los procesos de fase gas. Usando un diluyente más ligero (isobutano, propano) se hace posible hacer una separación súbita de la lechada (flash) que no es posible con diluyentes más pesados dado sus puntos de ebullición (BREF, 2007d).

Procesos en suspensión

Con reactores de tanques ajustados (STR)

A lo largo de los años, varias variables de estos procesos se han desarrollado basándose en el uso de catalizadores de Ziegler. En las primeras plantas de estos materiales, se necesitaba una etapa de purificación para eliminar los residuos del catalizador del producto. Tratando de aumentar la actividad del catalizador, se ha logrado evitar esta etapa. Las plantas de producción con STR normalmente usan hexano como diluyente. Algunas más viejas usan hidrocarburos más pesados, que requieren de una etapa de extracción con vapor para remover el diluyente del polímero (BREF, 2007d).

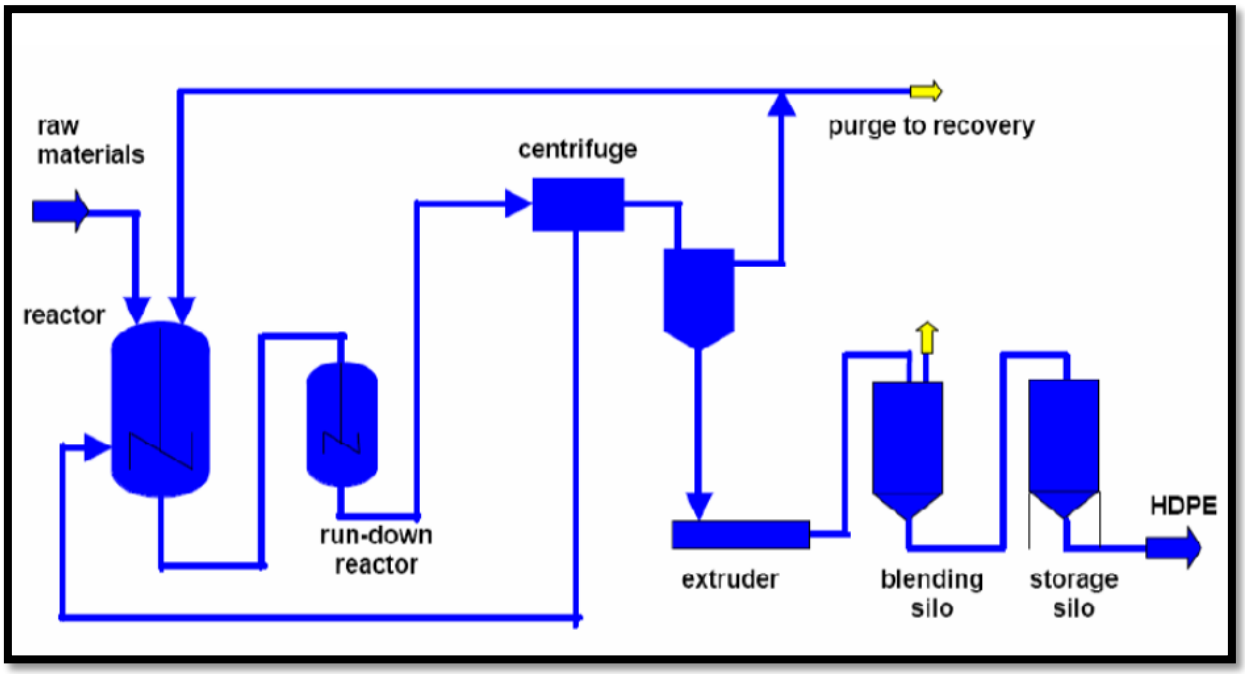


Figura 68. Diagrama típico de un proceso de suspensión con reactores agitados (STR), en donde solo se muestra un reactor aunque es posible conectar una serie de éstos. Las condiciones de operación son entre 0.5 y 1MPa de presión y una temperatura de reacción de 80 a 90ºC usando hexano como diluyente. Los reactores son de hasta 100m^3 de volumen. Arte tomado de (BREF, 2007d)

La alimentación principal del reactor consiste de diluyente reciclado. Las corrientes de alimentación de etileno y de comonómero se purifican previamente en camas para remover trazas “venenos” para el catalizador. El control de los flujos de estas corrientes, hidrógeno y una suspensión de catalizador/cocatalizador (alquil aluminio) permite el buen funcionamiento del reactor en donde el etileno se consume prácticamente por completo. El etileno que queda se puede recuperarse y enviarse a la planta de olefinas o usarse como gas combustible en el complejo (BREF, 2007d).

La concentración del polímero en la lechada es un parámetro de proceso importante. Una alta concentración de polímero permite una alta tasa de producción para un volumen dado, pero la transferencia de energía y la agitación en el reactor se hace más difícil. La máxima concentración de polímero que se puede manejar adecuadamente depende de muchos factores, por ejemplo el tipo de solvente, tamaño de grano y forma, pero básicamente en la densidad del conglomerado de partículas de polímero. La concentración del polímero en la lechada varía entre 15 y 45% en peso, pero comúnmente está entre 30 y 35% en peso (BREF, 2007d).

Después de salir del reactor, la lechada se envía a una centrífuga que retira la mayor parte del solvente. El solvente separado se recicla al reactor. En el secador de lecho fluidizado, el polímero se seca usando una corriente de nitrógeno caliente, liberándolo de trazas de solvente que puedan quedar. Éste se puede condensar posteriormente y reciclarse al proceso. Una pequeña purga se hace para evitar la acumulación de inertes y venenos para el catalizador. El gas purgado se envía a un quemador elevado o antorcha para destruir cualquier contaminante.

Con reactor de bucle (Loop reactor)

El reactor de bucle consiste en una tubería larga equipada con una chaqueta de enfriamiento con agua y arreglada o dispuesta en un ciclo cerrado, en el cual la lechada se bombea a gran velocidad (6 a 10m/s) con una bomba axial en línea. El reactor de bucle se diseño originalmente para evitar los depósitos de material que frecuentemente son un problema en reactores agitados (STR). El reactor tiene una tasa de superficie/volumen muy elevada, lo que facilita la transferencia de energía y tiempos de residencia cortos. El reactor de bucle normalmente consiste en 4 a 6 tuberías verticales con una altura de hasta 50m. Algunas plantas tienen este arreglo en la posición horizontal (BREF, 2007d).

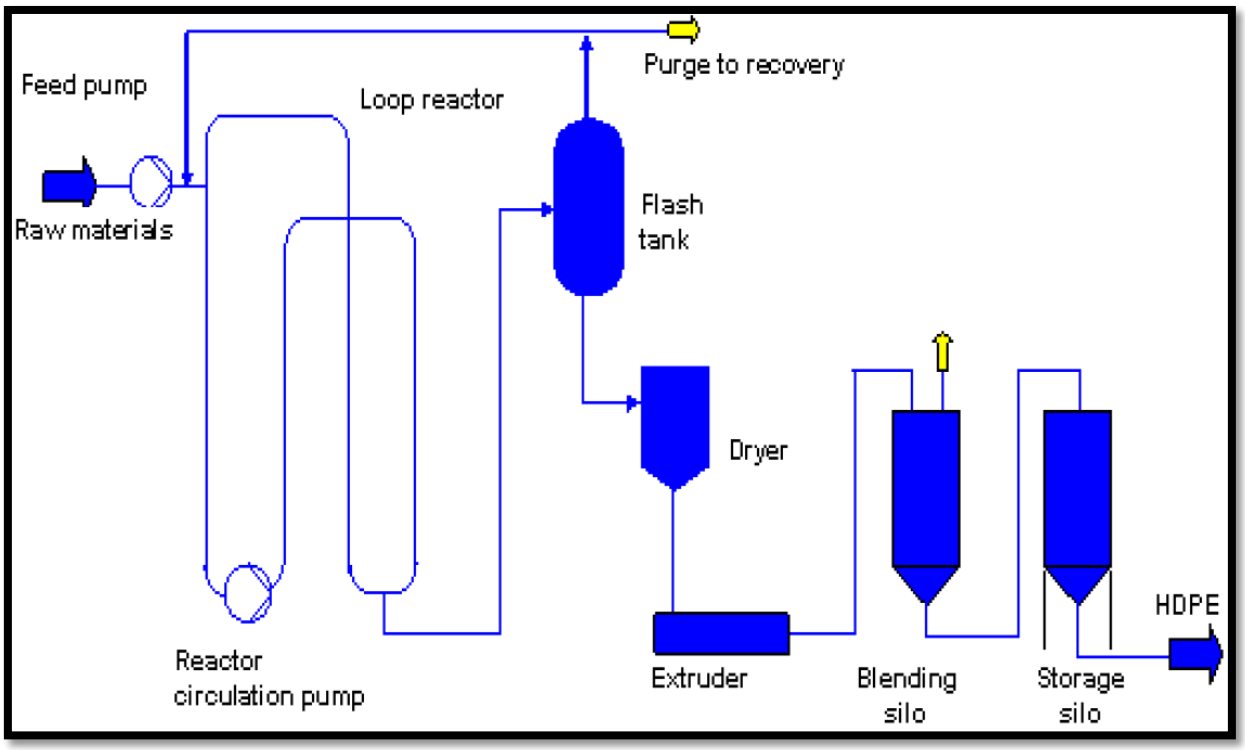


Figura 69. Proceso de síntesis de HDPE en suspensión con reactor de bucle vertical, con tanque flash, secador, extrusor, silos de mezcla y almacenamiento con sistema de desgasado. Arte de (BREF, 2007d)

Las condiciones de reacción típicas son de 90 a 110ºC y de 3 a 4.5MPa. El diluyente usado normalmente es isobutano, el cual facilita la separación mediante vaporización en un tanque flash de baja presión que a su vez permite la operación a mayores temperaturas que solventes de mayor peso molecular. Después de la purificación en camas para remover venenos para el catalizador, etileno y comonómero y el diluyente recuperado se reciclan al reactor de bucle. La concentración de polímero en la lechada varía entre 30 y 50% en peso. La lechada del reactor se hace pasar a través de una zona de sedimentación donde la concentración de polímero se incrementa hasta el 55 a 65% en peso. Y finalmente la lechada se lleva al tanque flash para remover los hidrocarburos no deseados a una presión cerca de 0.15MPa (BREF, 2007d).

Los gases separados en el tanque flash (o de separación súbita) se filtran, comprimen y alimentan a una columna de destilación, que se para el etileno, el diluyente y el comonómero. Dada la alta conversión observada en el reactor de bucle (96 a 98%) la corriente rica en etileno es muy pequeña y se recicla al reactor. Una purga es necesaria para evitar la concentración de inertes y en ella se pierde un poco de etileno. El diluyente y el comonómero destilados se reciclan al reactor después de haber sido purificados para eliminar venenos para el catalizador como agua en alúmina (BREF, 2007d).

El polvo de polímero que sale del tanque de separación súbita (tanque flash) por gravedad cae en un secador rotatorio y luego va a una columna de purga para remover las trazas de hidrocarburos presentes (etileno, comonómero, diluyente etc.) Después de eso, el polvo se pueden enviar mediante gravedad a un tanque de purgado con nitrógeno o directamente a un sistema de transporte neumático que lo lleva a un silo. El sistema neumático puede ser mediante arrastre con nitrógeno o con presión de vacío con aire. Los gases de purga del tanque y columna de purgado, se pueden enviar a recuperación de hidrocarburos contenidos o a un quemador elevado (también llamado antorcha), el principal componente de esta corriente es nitrógeno (BREF, 2007d).

El polvo de polímero, contenido en el silo, con un nivel residual de hidrocarburos, se alimenta a un extrusor o en plantas más grandes a otros silos más pequeños que alimentan al extrusor junto con los aditivos y estabilizadores necesarios. El polvo se funde y homogeniza antes de cortase en pellets en un peletizador sumergido en agua. El agua de palatización se recicla y una pequeña parte de ésta se purga para evitar la concentración de de hidrocarburos desprendidos del material (BREF, 2007d).

Los pellets húmedos se secan usando aire caliente y luego se transportan neumáticamente silos de desgasado donde se usa aire para remover lo que quede de hidrocarburos. El aire del secador, de los silos de desgasado y del sistema neumático de transporte se descarga a la atmósfera. Después del desgasado, control de calidad y mezclado, el producto final es trasladado neumáticamente a los silos de almacenamiento o enviado directamente a la sección de empaque y/o carga a granel (BREF, 2007d).

Adicionalmente a lo que se ha descrito previamente, existen ligeras variaciones al reactor de bucle como las que se comentan en seguida.

Proceso de lechada con reactores de bucle horizontales.

Algunas plantas operan procesos de suspensión con reactores de bucle horizontales en lugar del típico arreglo vertical para la producción de HDPE. La elección de reactores de bucle horizontales parece no dar ventajas o desventajas específicas más allá de aprovechar mejor un espacio dado. El diluyente es el isobutano y es posible sintetizar HDPE de tipo 1 y 2. La temperatura de operación es cercana a los 100ºC y la presión va de 4 a 5MPa. La corriente de salida del reactor es llevada a un tanque de separación súbita (tanque flash) para remover la mayor parte del diluyente. El polímero (producto) se lleva luego a una fase liquida de agua de donde el polvo de este material es recuperado mediante una centrífuga y secado. El polvo seco se alimenta a un extrusor (BREF, 2007d).

Proceso de lechada con reactores de bucle usando hexano como diluyente.

El diluyente usado es hexano y el catalizador es del tipo de Ziegler. La presión del reactor es de 3 a 4MPa y la temperatura de 80 a 90ºC. Después de dejar el reactor

de polimerización, la lechada se lleva a un lavador que opera con vapor y agua caliente para eliminar el solvente (la mayor parte). El solvente separado contiene residuos de catalizador y agua por lo que se envía a una unidad de recuperación donde se purifica y seca antes de reciclarse al reactor. El polímero húmedo se lleva a una centrífuga para eliminar la mayor parte del agua. Luego se lleva a un secador de lecho fluidizado que opera con aire caliente. El polímero seco pasa por una válvula rotatoria para ser transportado por un sistema neumático a un extrusor (BREF, 2007d).

Procesos en fase gas

El reactor de lecho fluidizado es un recipiente vertical presurizado con una altura de hasta 40m. Un lecho fluidizado de partículas de polímero en etileno gaseoso se mantiene mediante un compresor de recirculación. El etileno de reciclo entra al reactor mediante un plato de distribución en la parte inferior del reactor para lograr un flujo homogéneo a lo largo de toda la sección transversal y para mantener a las partículas cuando el flujo de gas se detiene. En la parte cónica superior del reactor, la velocidad de gas disminuye con el aumento del diámetro del reactor para mantener las partículas en el lecho fluidizado. El gas sale del reactor por la parte superior y limpiado de partículas arrastradas mediante un ciclón, el calor de reacción es removido mediante un enfriador con gas de reciclo que posteriormente se envía a la entrada del reactor (BREF, 2007d).

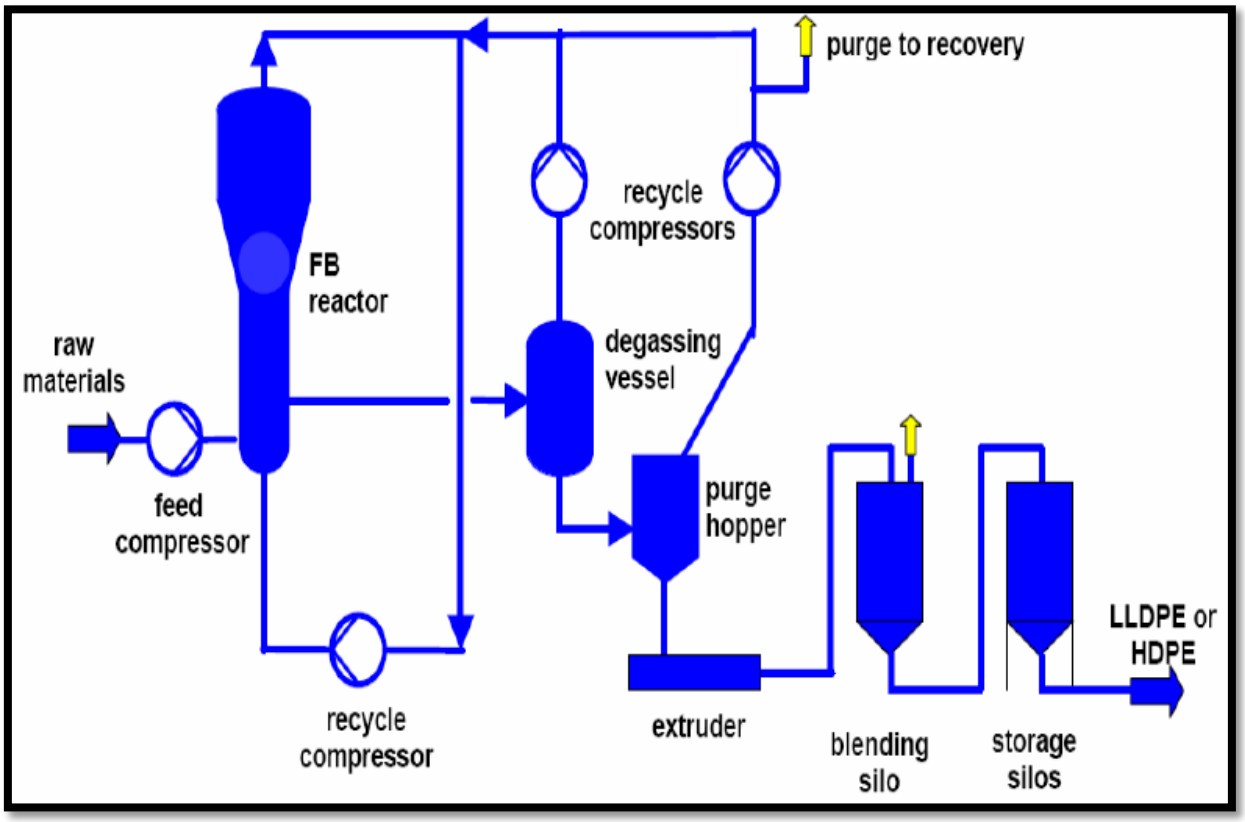


Figura 70. Proceso de síntesis de HDPE en fase gas con reciclo de gas, tanque de desgasado, de purga, extrusor, silos de mezcla y almacenamiento con sistema de desgasado. Arte de (BREF, 2007d)

La alimentación de etileno fresco normalmente se hace mediante tubería directamente de la planta de olefinas (cracker generalmente) en el mismo complejo. Dado que el proceso es muy sensible a las impurezas, componentes de azufre, acetileno y otros contaminantes son eliminados mediante camas de purificación especialmente diseñadas. El etileno purificado se comprime hasta la presión requerida y entra al reactor por la parte inferior. El catalizador de óxido de metal, alquil aluminio como cocatalizador, olefinas de bajo peso molecular como comonómeros y otros insumos se alimentan directamente al reactor. Típicamente, se producen diferentes tipos de productos mediante la selección de sistemas de catálisis diferentes, comonómeros y condiciones de reacción (BREF, 2007d).

La temperatura de reacción es entre 80 y 105ºC y la presión va de 0.7 a 2MPa, controlada mediante el compresor de alimentación. Mediante válvulas en la sección inferior se extrae el polímero con algo de gas, esta mezcla se expande a una presión menor de 0.15MPa en un recipiente de desgasado para separar los gases del polímero sintetizado (BREF, 2007d).

Los monómeros gaseosos provenientes del recipiente de desgasado se filtran, enfrían y re comprimen a la presión del reactor. El gas recuperado se enfría en una serie de intercambiadores de calor y finalmente usando un medio refrigerante en una caja fría. Los hidrocarburos condensados se regresan al sistema proveedor de solvente; el resto del gas se recicla al reactor. Una pequeña corriente de purga separara parte de este gas para evitar la acumulación de impurezas. Ésta contiene principalmente etileno que puede usarse como gas combustible o regresarse a la planta de olefinas. Esta tecnología está en desarrollo continuo, algunos desarrollos relativamente recientes incluyen la condensación de comonómeros (sistema conocido como “supe condensación”) para reciclarlos al reactor como alimentación y fluido enfriador. El último desarrollo aplicado comercialmente consiste en el uso del solvente en la corriente de recirculación para mejorar la transferencia de calor por condensación (BREF, 2007d).

Los gránulos de producto se mueven neumáticamente a un tanque de desgasado. Mediante el uso de nitrógeno se retiran los restos de hidrocarburos presentes. El gas de purga y de transporte se recicla. Para impedir la acumulación de impurezas, parte de estos gases se envían a una unidad de tratamiento para reducir el contenido de COVs antes de descargarse al medio ambiente (BREF, 2007d).

El polímero desgasado se alimentan a un extrusor y luego se envía a un peletizador sumergido. Si es necesario, se agregan aditivos al polímero fundido en el extrusor. El agua usada para hacer los pellets se recicla aunque también una pequeña cantidad de ella se purga para evitar la acumulación de impurezas por el contacto directo con el material (BREF, 2007d).

Los pellets húmedos se envían a un secador con aire caliente y luego, mediante transporte neumático, al silo de desgasado donde se usa aire para retirar del producto los hidrocarburos residuales que puedan estar presentes. El aire del secador, de los silos de desgasado y del sistema neumático se descarga directamente al aire. Después del desgasado, control de calidad y mezcla de producto, éste es llevado neumáticamente a silos de almacenamiento o directamente a la sección de empaque o carga a granel (BREF, 2007d).

Procesos combinados en suspensión y fase gas

Algunas empresas utilizan un sistema dual de reactores, que consiste en un reactor de bucle operando en serie con uno de lecho fluidizado que necesita un separador súbito (separador flash) entre ellos. Este proceso, conocido como “Borstar” está especialmente diseñado para producto bimodales de HDPE y LLDPE pero puede usarse también para producir productos unimodales. Las características especiales de este proceso dual son el uso de propano supercrítico como diluyente en el reactor de bucle y un control independiente de condiciones de reacción para el reactor de lecho fluidizado gracias a la etapa de separación súbita intermedia. La solubilidad del polietileno en el propano supercrítico es menor que en otros diluyentes subcríticos. Cuando se elaboran productos bimodales, esto permite producir cadenas de bajo peso molecular con menor densidad en el reactor de bucle que otros procesos de suspensión. En el reactor de lecho fluidizado (reactor de fase gas), la polimerización continua, obteniéndose un copolímero de alto peso molecular. Ajustando las condiciones de reacción en ambos reactores, se puede controlar la distribución de pesos moleculares, distribución del comonómero y densidad para dar al producto final las propiedades deseadas (BREF, 2007d).

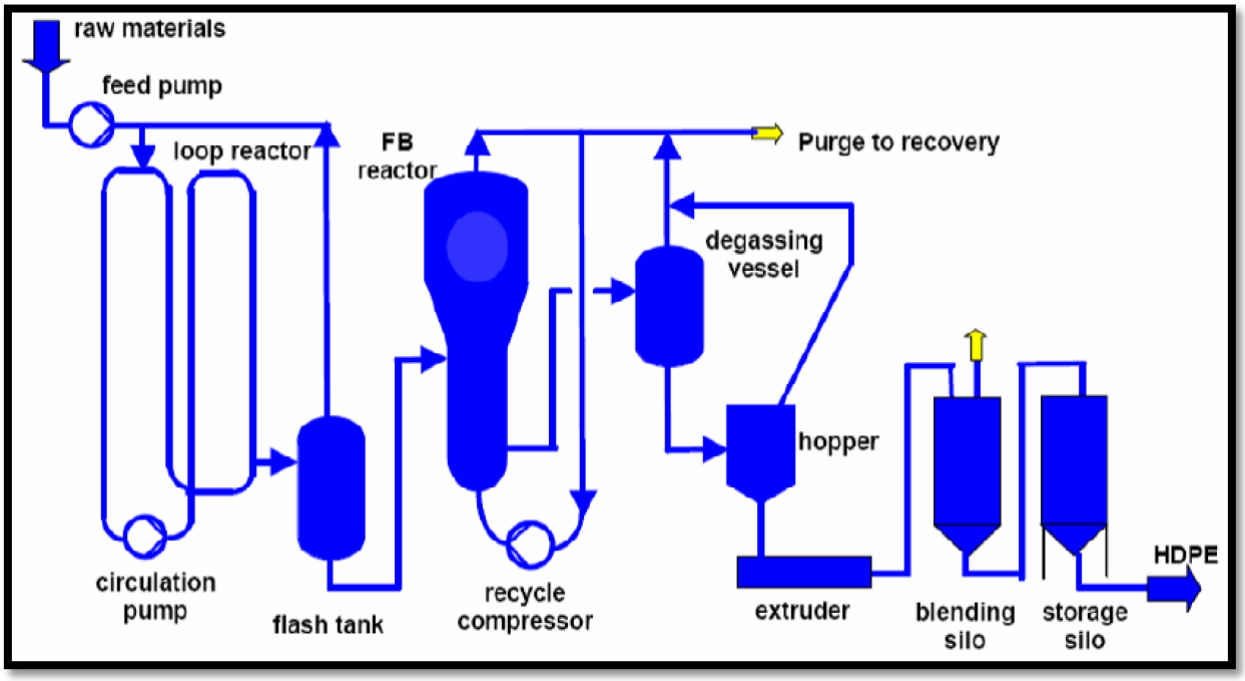


Figura 71. Proceso de síntesis de HDPE combinado, incluye un reactor de bucle y otro de lecho fluidizado (fase gas). Arte de (BREF, 2007d)

El proceso con un reactor de bucle y otro de fase gas es similar, en cada parte, al correspondiente proceso que usa solo uno de ellos. El catalizador es mezclado con propano como diluyente y alimentado al reactor de pre polimerización. El cocatalizador, etileno, comonómero e hidrógeno se alientan también a este equipo.
La lechada pre polimerizada, junto con las corrientes principales de alimentación se llevan al reactor de bucle, diseñado para operar a condiciones supercríticas a temperaturas de 85 a 100ºC y 5.5 a 6.5MPa. Este reactor produce un producto de alta densidad y bajo peso molecular. El efluente del reactor se envía a un tanque flash para separar el diluyente y componentes que no reaccionaron del polímero formado. El diluyente se condensa y recicla hacia el reactor de bucle (BREF, 2007d).

El polímero que sale del tanque flash se alimenta al reactor de lecho fluidizado para continuar con la reacción. No requiere añadirse más catalizador, las cadenas continúan creciendo, resultando en una estructura homogénea. Este reactor opera entre 75 y 100ºC y a 2MPa. El etileno fresco, comonómero e hidrógeno se alientan a este reactor también para producir un copolímero de alto peso molecular (BREF, 2007d).

El polímero con gas se extrae de una válvula ubicada en la parte inferior del reactor y expandidos a una presión menor en un recipiente de desgasado que sirve para separar el polímero sintetizado de los hidrocarburos que contiene. Éstos son re comprimidos y reciclados al sistema. Los gránulos de producto son desgasados posteriormente con nitrógeno en un tanque de purga. Los gránulos ya desgasados se alimentan a un extrusor y luego a un peletizador. Los pellets producidos son secados y transferidos a los silos de mezclado. Finalmente el producto es llevado a silos de almacenamiento o a la etapa de empaque o carga de producto a granel (BREF, 2007d).

Consumos

Para producir una tonelada de HDPE se consumen de 1008 a 1066kg de monómero (y comonómero si es el caso), de 570 a 940kWh de energía directa y de 1180 a 1840kWh de energía primaria. El consumo de agua es de 1.9 a 3.1m^3 (BREF, 2007d).

La energía directa es aquella que se entrega o usa el proceso, para calcularla se considera una eficiencia de generación y transferencia de energía eléctrica del 40% y del vapor del 90%. La energía primaria es aquella generada al quemar los combustibles usados. La diferencia entre la energía directa y primaria es debido a las pérdidas e ineficiencia del proceso. La energía directa sirve para ver las necesidades del proceso, la primaria para ver el consumo de energéticos y su correspondiente costo y nivel de emisión de gases de combustión (BREF, 2007d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)

Al producir una tonelada de HDPE se emiten polvos a la atmósfera de 56 a 175g, de 650 a 5750g de COVs que incluyen los hidrocarburos emitidos en las purgas y las emisiones fugitivas a través de distintas fuentes de emisión (válvulas, bridas, juntas etc.). Las emisiones de agua de desecho incluyen contaminantes medidos como DQO de 17 a 168g. Los desechos sólidos inertes generados van de 0.5 a 8.1kg y los residuos peligrosos de 3.1 a 5.6. Las plantas de HDPE en Alemania reportan una emisión de COVs de 640 a 670g, de 16 a 30g de polvos y una producción de desechos sólidos de 5kg (BREF, 2007d).

Además, se deben de considerar los gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado en calentadores, secadores y otros equipos que generan la energía térmica, eléctrica o vapor usado en la instalación (de ser el caso). Muchas veces la planta productora de estos materiales está integrada en complejos petroquímicos o químicos que proveen de estos servicios cuando son necesarios (BREF, 2007d).

MANUFACTURA DE POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD (LLDPE)

Proceso en solución

En el reactor, el polímero se disuelve en un sistema de solvente/comonómero, típicamente el contenido de polímero en la solución se controla y varía entre 10 a 30% en peso. El diluyente es un hidrocarburo de C6 a C9 (BREF, 2007d).

Las α-olefinas usadas como copolímeros van desde el propileno hasta el 1-deceno. El proceso de solución se presta para hacer copolímeros en olefinas de alto peso molecular ya que estas sustancias son muy compatibles con el sistema de solventes usados. Además, el proceso de solución es el único adecuado para hacer copolímeros con α-olefinas a partir del 1-octeno. Algunas compañías que se han especializado en el desarrollo de procesos de polimerización de etileno en solución son Dow, DSM, Nova Chemicals, Mitsui, entre otras. Se usan sistemas de catalizadores de Ziegles-Natta y de coordinación de metaloceno para estos procesos (BREF, 2007d).

Dado el hecho de que las sustancias polares actúan como venenos para los catalizadores, todas las corrientes de alimentación al reactor, incluyendo las corrientes de reciclo, tienen que pasar por sistemas de purificación. Después de que son purificadas, las corrientes de alimentación se presurizan para poder entrar al reactor. Típicamente la presión de la solución en el reactor se controla y mantiene entre 3 a 20MPa mientras que la temperatura se mantiene por arriba de 100ºC. Sin embargo, los diferentes proceso pueden diferenciarse por el uso de sistemas de uno o dos reactores y si éstos son operados adiabáticamente o con enfriamiento externo. El uso de sistemas simples o duales de reactores está en función de lograr la mezcla y homogeneidad necesaria. El uso de sistemas de enfriamiento se aplica para incrementar el contenido de polímero en el reactor. Favoreciendo el ahorro de

energía y disminuyendo la necesidad de solvente que se tiene que evaporar pero a costa de una mayor inversión de capital fijo. El efluente de reactor se envía a calentadores y evaporadores de solvente (BREF, 2007d).

El producto es procesado y granulado mediante un extrusor y/o un sistema de bombeo especial. Los aditivos se agregan mediante un extrusor lateral. En esta etapa, el proceso de solución tiene una ventaja energética porque no requiere de fundir el polímero formado (en los procesos de fase gas y lechada si) las etapas finales de almacenamiento y empaque son iguales a otros procesos. El solvente evaporado se condensa y se envía a purificación para luego reciclarse al reactor (BREF, 2007d).

En la etapa de reciclado, se generan las siguientes purgas:

- Purga líquida de solvente para remover impurezas del proceso, típicamente esta corriente se usa como combustible para calentadores de vapor o se usa/vende como nafta.
- Purga de gases para eliminar el exceso de inertes gaseosos. Esta corriente generalmente se recicla a la planta de olefinas o se usa como combustible.

En la figura siguiente se muestra un esquema del proceso de solución usado para obtener estos materiales.

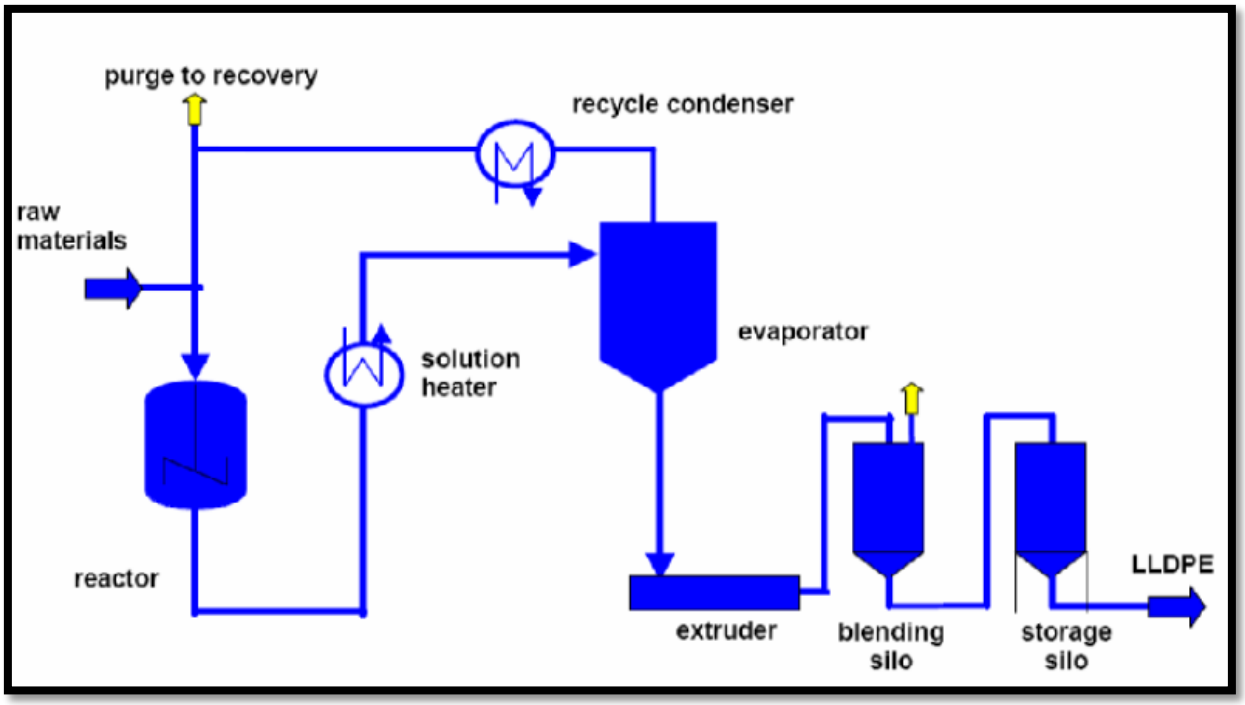


Figura 72. Proceso de solución para sintetizar LLDPE, con extrusor, silos de desgasado, mezclado de producto, evaporador y reciclaje de solvente. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Proceso de reactor de lecho fluidizado

Este proceso para sintetizar LLDPE es el mismo que se usa para producir HDPE descrito anteriormente. Este proceso es capaz de obtener una variedad de productos de ambos tipos según las necesidades del mercado actual. Aunque existen plantas que producen ambos, la tendencia es que se especialicen en un tipo.

Consumos

El consumo de monómero(s) para hacer una tonelada de LLDPE es de 1015 a 1043kg, de 580 a 890kWh de energía directa, de 810 a 1720kWh de energía primaria y de 1.1 a 3.3m^3 de agua (BREF, 2007d).

La energía directa es aquella que se entrega o usa el proceso, para calcularla se considera una eficiencia de generación y transferencia de energía eléctrica del 40% y del vapor del 90%. La energía primaria es aquella generada al quemar los combustibles usados. La diferencia entre la energía directa y primaria es debido a las pérdidas e ineficiencia del proceso. La energía directa sirve para ver las necesidades del proceso, la primaria para ver el consumo de energéticos y su correspondiente costo y nivel de emisión de gases de combustión (BREF, 2007d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD (LLDPE)

La emisión de contaminantes por tonelada de LLDPE de polvos a la atmósfera es de 11 a 58g (27 de promedio), de 180 a 1580 de COVs. (BREF, 2007d) Además, se deben de considerar los gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado en calentadores, secadores y otros equipos que generan la energía térmica, eléctrica o vapor usado en la instalación (de ser el caso). Muchas veces la planta productora de estos materiales está integrada en complejos petroquímicos o químicos que proveen de estos servicios cuando son necesarios (BREF, 2007d).

Las aguas de desecho llevan en su caudal por tonelada de LLDPE de 39 a 125g de contaminantes medidos como DQO.

Los desechos sólidos inertes van de 1.1 a 1.7kg por tonelada de LLDPE mientras que los residuos peligrosos van de 0.8 a 6.9kg por tonelada de producto. Los primeros generalmente se disponen en un vertedero mientras que los segundos se llevan a una instalación especializada en su tratamiento (para recuperación, coproceso etc.) o se incineran (BREF, 2007d).

MANUFACTURA DE POLIPROPILENO

La mayoría de los procesos usados para la producción de polipropileno son muy similares a los descritos para la producción de polietileno de alta densidad o HDPE, por lo que no es necesario describirlos aquí (aunque existen diferencias claras en

diferentes aspectos de ingeniería que se pueden consultar en bibliografía más especializada). Generalmente, se usan dos tipos de procesos para producir polipropileno (PP) que son (BREF, 2007d):

- Los de fase gas,
- Los de suspensión.

Los procesos tradicionales de uso de un diluyente orgánico se conocen como procesos de lechada (slurry). Los procesos modernos de suspensión usan monómero líquido en vez de solvente y se conocen en la industria del PP como procesos en masa. Los catalizadores usados han sido objeto de una fuerte investigación de parte de institutos, universidades y sobre todo de empresas productoras y de ingeniería, lo que ha producido una serie de generaciones y tipos diferentes de catalizadores, los más recientes (5ta generación) están basados en donadoras de dieter y succinato, llevando a un incremento en la actividad y mejorando el desempeño. Su utilización va en aumento aunque los catalizadores de cuarta generación todavía son responsables de la mayor parte de la producción actual, estos consisten en donadores de ftalato/silicio en un soporte esférico usados para monómero fluido en un reactor de homopolimero. Varios procesos desarrollados por empresas químicas usan este tipo de catalizadores hoy en día con mejoras y variantes en la integración energética y recuperación de materiales (BREF, 2007d).

Los catalizadores de metaloceno son principalmente $ZrCl_2$ soportados en sílice y en combinación con cocatalizadores como el metil aluminoxano (MAO). Estos catalizadores muestran características especiales y pueden ser combinados con los del tipo Ziegler-Natta. Se usan principalmente para producir productos muy específicos y por lo general influyen en la configuración de las plantas que los usan. Los procesos **comerciales de suspensión** son los siguiente (BREF, 2007d).

- **Proceso Spheripol.** Usado para producir homopolímeros y copolímeros resistentes al impacto, dependiendo del catalizador usado. La actividad de éstos es lo suficientemente alta para no tener que removerlos del producto, quedando una concentración en el producto de menos de 100g/ton incluyendo el material de soporte de éste. La alta esteroespecificidad del catalizador evita la formación del producto atáctico que posteriormente se tendría que aislar (BREF, 2007d),

- **Proceso hypol.** Que difiere del anterior en que se utiliza un CSTR en una etapa de prepolimerización y una etapa de lavado posterior a ésta. Se tienen luego dos reactores de autoclave en serie. La eliminación de calor se hace mediante la evaporación del propileno líquido. La suspensión es luego enviada y calentada y agitada en un equipo de desgasificación para recuperar el propileno que no reaccionó y reciclarlo al proceso, de forma similar al anterior proceso. El catalizador usado también es diferentes. Los niveles de consumo y emisiones de ambos procesos son parecidos (BREF, 2007d),

- **Proceso Borstar.** Se basa en el proceso mixto de suspensión y fase gas descrito para obtener HDPE y LLDPE con las debidas adecuaciones para trabajar con propileno y comonómeros (detalles de ingeniería), este proceso combinado con la tecnología de enucleación especial permite obtener una gama de productos con propiedades diversas para diferentes usos, incluidos los de alto desempeño. Dada la alta actividad del catalizador usado, se obtienen rendimientos de 60 a 80kg de PP por gramo de catalizador gastado (BREF, 2007d).

Los **procesos de fase gas** son aquellos en donde el propileno gaseoso entra en contacto con el catalizador sólido que está íntimamente en disperso en el polímero formado. En la industria actual existen 2 métodos de llevar a cabo la reacción dependiendo del método de remoción de calor. El proceso Unipol (de Union Carbide y Shell) que es una variante del proceso de fase gas usado para polietileno de lecho fluidizado. El proceso Novolen (BASF) y el Innovene (Amoco) usan reactores de lecho agitados con enfriamiento mediante evaporación en reactores horizontales y verticales (BREF, 2007d).

Para la producción de PP en sus diferentes grados, los parámetros técnicos (en general) de proceso de suspensión y de fase gas son los siguientes.

Recuadro 53 Principales aspectos técnicos de la producción de PP en procesos de suspensión y de fase gas. Con información de (BREF, 2007d)

Etapa de proceso	**Suspensión**	**Fase gas**
Temperatura del reactor	60 a 80ºC	70 a 90ºC
Presión del reactor	2 a 5MPa	2 a 4MPa
Tiempo de residencia en el reactor	2 horas	Varia
Diluyente	Monómero liquido	Varia
Capacidad máxima	300kton/año	300kton/año

Consumos

Son comparables a los observados en procesos equivalentes a los que producen polietileno, en algunos casos con un ligero incremento en los consumos de energía. Los productos bimodales requieren generalmente de dos reactores y por ende de un mayor consumo de energía. También los productos de alto peso molecular requieren más energía en la sección de extrusión. Para un proceso dado, las diferencias en las propiedades (desempeño) de los productos pueden causar una diferencia de consumo de energía de hasta el 20% entre plantas individuales. El consumo de energía de procesos en suspensión para PP (con lechada usando solvente o usando el monómero líquido) es comparable con los procesos de HDPE de lechada (BREF, 2007d).

La energía consumida y las emisiones de COVs son mayores en el caso de la producción de películas de polímero dado el proceso en particular para hacerlas. Los consumos de monómeros (y comonómeros) son ligeramente diferentes que los observados en procesos de polietileno dadas las características del producto y los

requerimientos de pureza de las materias primas, mayores para productos de PP (BREF, 2007d)

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE POLIPROPILENO

Son similares a los reportados para procesos similares de polietileno, en algunos casos son ligeramente mayores y la especiación de los COVs va de acuerdo a los hidrocarburos utilizados (que también pueden coincidir con los encontrados en procesos de PE).

La Agencia de Protección de los Estados Unidos de América (USEPA) publica en el AP-42 sección 6.6.4 “Polypropylene”, que el mayor impacto ambiental en la elaboración de estos materiales (y en general de todos los plásticos) son los COVs conformados por los monómeros, comonómeros, solventes orgánicos y otros compuestos volátiles usados o generados durante la reacción química, manejo de materias primas, desgasado de producto y almacenado de éste. Publica como factores de emisión (clase “E”) la emisión de 1.5kg de partículas por Mg de producto y la generación de 0.35kg/Mg de gases de compuestos orgánicos (generalmente se les tipifica como COVs aunque algunos son gases a temperatura ambiente como el propileno). Los sistemas de control de emisiones son los descritos en el proceso y en el caso de las granjas de tanques, los sistemas de control de emisiones como tanques de techo flotante, sistemas de recuperación de vapores de tanques de almacenamiento, sistemas de venteo cerrado, quemadores elevados y líneas de vacío (USEPA, 1991c).

POLIESTIRENO

INFORMACIÓN GENERAL

El poliestireno pertenece al grupo de materiales termoplásticos estándar que también incluye al polietileno, polipropileno y policloruro de vinilo. Por sus propiedades físicas y químicas, puede aplicarse en una gran variedad de aplicaciones (BREF, 2007d).

El estireno fue aislado en 1831 por Bonastre a partir de la resina del árbol del ámbar. En 1839 E. Simón, quien describió el polímero, le dio el nombre al monómero. En 1925 se inició el desarrollo de un proceso industrial de producción de esta familia de polímeros, que empezó a producir en 1930 en Alemania. En los Estados Unidos de América se inició la producción comercial en 1938. La estructura básica del poliestireno se muestra en la siguiente figura (Ullmann, 2001h).

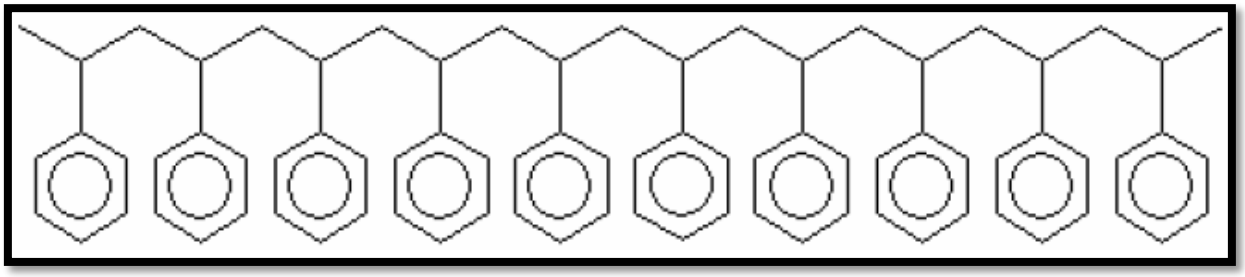


Figura 73. Estructura química del poliestireno. Arte tomado de (BREF, 2007d)

El consumo de poliestireno en general es de cerca de 16.7Mton/año, de los cuales 4.2Mton/año se usan en Europa, el crecimiento promedio anual de la demanda es de 2.4% en Europa. En la práctica (en el mercado) existen 3 tipos diferentes de poliestirenos, el conocido como de propósito general o GPPS (General Purpose polystyrene) que es un polímero transparente y quebradizo, el poliestireno de alto impacto o HIPS (High Impact Polystyrene) que es de color blanco opaco y relativamente flexible, también se le conoce como hule de poliestireno modificado y la espuma de poliestireno expandible o espuma de EPS (Expandable Polystyrene). Estos materiales (o tipos de materiales) tienen técnicas de producción que se distinguen una de las otras (BREF, 2007d).

Poliestireno de uso general (GPPS)

El GPPS es un material duro, transparente con un brillo notable. También se le llama Poli(estireno) GP (General Purpose), estándar, normal, transparente y homopolímero (de estireno). Se usa como material de moldeo (por debajo de 100ºC) dando productos sólidos con apariencia de vidrio y buenas propiedades mecánicas, dieléctricas y resistencia química a una gran variedad de sustancias. Por arriba de su punto de ablandamiento, se reblandece y permite ser procesado por técnicas industriales comunes como el moldeo por inyección, extrusión entre otras. El poliestireno (PS) usado en el moldeado puede contener pequeñas cantidades de lubricantes (internos o externos) que ayudan a procesar el material para manufacturar productos finales. La adición de agentes antiestáticos, estabilizadores UV, fibras de vidrio y colorantes es común.

El GPPS ofrece una excelente transparencia, moldeabilidad y estabilidad térmica con un peso específico bajo, lo que permite manufacturar vía moldeo o extrusión (principalmente) muchos objetos útiles y baratos. Existen grados y variedades muy diversos para satisfacer las necesidades de una igual variedad de consumidores. Las principales áreas de aplicación son en la manufactura de vasos, platos, cubiertos y otros utensilios de cocina desechables, contenedores pequeños, estuches de cosméticos, fundas y cobertores contra el polvo (para equipos electrónicos), recubrimientos para papeles brillosos, trays de refrigeración, cajas de discos compactos y para joyas, equipos de laboratorio como pipetas, cajas de petri, charolas entre otros.

Poliestireno de alto impacto (HIPS)

Las propiedades mecánicas que presenta el poliestireno usado para moldear se pueden mejorar significativamente añadiendo hules como el poli(butadieno). El HIPS también se conoce como poli(estieno) modificado o fortificado. La producción de este tipo de material empezó mezclando el poliestireno (PS) con hule. La polimerización del estireno en presencia de poli(butadieno) es mucho más efectiva para hacer materiales con estas características. En este proceso se forma un sistema de dos fases ya que ambos polímeros son inmiscibles. El poliestireno forma

una fase continua (matriz) y el poli(butadieno) forma la fase dispersa que se ven como partículas de hule, éstas tienen un diámetro entre 0.5 y 10µm y contienen pequeñas inclusiones de poliestireno que desvían la luz visible por lo que la transparencia se pierde. Los aditivos usados para otros materiales de poli(estierno) también son comunes en el HIPS además de antioxidantes para la estabilización de las partículas de hule y retardantes de flama para algunas aplicaciones.

El HIPS tiene muchas aplicaciones por sus excelentes propiedades y la facilidad que presenta para su proceso de manufactura y bajo costo. Con él se hacen productos mediante moldeo por inyección, extrusión y termoformado. Las aplicaciones finales que lo utilizan son empaque, contenedores desechables, electrónicos de consumo, protectores de seguridad para navajas (como las de afeitar), gabinetes (varios), liners de refrigeración y juguetes entre otros.

Espuma de poliestireno (EPS)

Las técnicas usadas para la producción de camas de poliestireno expandible y posteriormente para formar la espuma de poliestireno se desarrollaron a finales de los años 1940s por la compañía BASF, que comercializó este nuevo material con el nombre de Styropor. Debido a que las patentes expiraron, otros manufactureros y marcas aparecieron posteriormente. El poliestireno expandible se sintetiza mediante la polimerización en suspensión con la adición de agentes de soplado; el polímero obtenido se tamiza o separa en varios tamaños, dependiendo del uso final, se agregan diferentes recubrimientos.

En su forma final, la espuma de EPS contiene un 95% de aire en volumen. La propiedad más importante que tiene este material es su excelente capacidad de aislamiento térmico, buena resistencia mecánica y absorción de choque incluso a bajas densidades (del material). Las principales aplicaciones para el EPS rígido y ligero (la espuma) en Europa son en la industria de la construcción como aislante térmico para paredes, cavidades, techos, pisos, pilares y cimientos. Los paneles, pueden ser cortados para tomar la forma deseada o moldeados con densidades típicas de 10 a 50kg/m^3, éstos se usan solos o en combinación con otros materiales de construcción para obtener elementos laminados compuestos. El éxito de la espuma de poliestireno (o más propiamente dicho “espuma de EPS”) como material para empaque se basa en sus propiedades generales así como en su bajo costo. Las cajas moldeadas son adecuadas para prácticamente todo tipo de artículos como instrumentos altamente sensibles, vidrio frágil, cerámicos, partes de maquinaria pesada así como alimentos como pescado, fruta y vegetales entre muchos otros. La espuma de EPS ha contribuido enormemente a disminuir costos de empaque mediante la reducción del daño, peso de flete y manejo.

ASPECTOS GENERALES DE LA MANUFACTURA DE POLIESTIRENO

La producción de estos materiales se hace mediante la técnica de polimerización en suspensión o en emulsión, por lotes o en procesos continuos. Se requiere de un reactor o serie de ellos, controlados mediante una serie de parámetros como la

temperatura, presión, tasa de conversión etc. El proceso necesita de varias materias primas como un solvente, iniciadores (opcionales), agentes de transferencia de cadena. El calor de reacción se remueve mediante evaporación del solvente o usando la propia alimentación o usando un medio como aceite circulante en algún sistema integrado al reactor (chaquetas, espirales internas, etc.) (USEPA, 1991b) (BREF, 2007d).

El producto crudo que sale del reactor tiene un contenido de sólidos de 60 a 90%, para remover el monómero que no reaccionó y el solvente usado, éste se calienta a 220 a 260ºC en vacío en una etapa conocida como devolatilización y puede hacerse en uno o dos pasos. Finalmente el polímero de alta pureza se granula. El monómero y el solvente se purifican en un stripper (extractor) para reciclarse al proceso (Ullmann, 2001h).

Química básica de la síntesis

Cuando se polimeriza estireno, se da una reacción de crecimiento de cadena inducida por técnicas de iniciación como aplicar calor, radicales libres, adición catiónica o aniónica. El producto es un polímero blanco con alta claridad y buenas propiedades físicas, químicas y eléctricas (Ullmann, 2001h).

Durante la polimerización, el enlace vinílico del estireno se rompe a los 710KJ/kg, energía que se libera en forma de calor (equivalente a la entalpia de hidrogenación del doble enlace). La densidad se incrementa de 0.905g/cm3 del monómero puro a 1.045g/cm^3 del polímero en forma lineal a la conversión. El peso molecular se incrementa de 104g/mol del monómero a valores de 200,000 a 300,000g/mol del polímero (típicamente). Durante el proceso de síntesis se pueden diferenciar 5 reacciones químicas responsables de crear el polímero que son (Ullmann, 2001h):

- Iniciación a partir de radicales,
- Iniciación de cadena,
- Propagación del crecimiento de cadena,
- Transferencia de cadena,
- Terminación de terminales activas de cadena.

Iniciación

El estireno puede iniciar una polimerización espontánea mediante el calor ya que puede generar suficientes radicales libres en estas condiciones. Estos radicales pueden participar en los pasos de propagación con un exceso de monómero para formar polímeros de alto peso molecular en tasas de conversión elevadas (Ullmann, 2001h).

Como alternativa se tiene la adición de generadores de radicales libres. Varios catalizadores se usan a diferentes temperaturas dependiendo de la tasa de descomposición que tengan. Industrialmente se usan principalmente los peróxidos.

Otros tipos de iniciadores usados en laboratorios no son económicamente viables, no están disponibles o no son lo suficientemente estables para usarse en procesos de producción comerciales (Ullmann, 2001h).

Propagación

Cuando se forma una cadena con una punta o terminación activa (un radical activo) y dicha cadena está en presencia de un exceso de monómero, se forma un nuevo enlace que adiciona otro monómero a la cadena y transfiere la punta activa a este último, el cual hace lo mismo, generando el crecimiento de la cadena polimérica. La siguiente figura muestra este proceso esquemáticamente (Ullmann, 2001h).

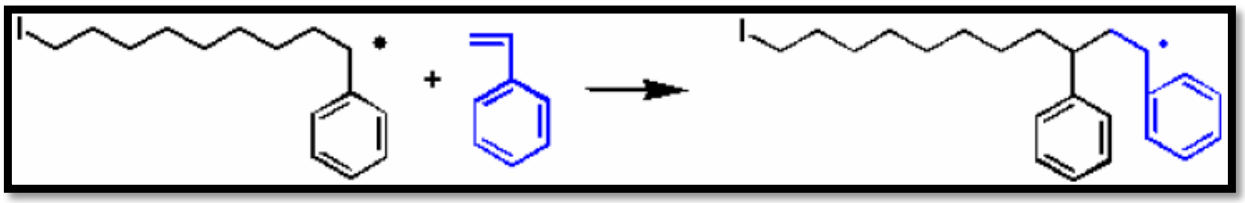


Figura 74. Ejemplo esquemático de una reacción de propagación o crecimiento de cadena para obtener un polímero, en este caso, poliestireno. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Transferencia de cadena

Durante la reacción de transferencia de cadena, los radicales activos se intercambian entre una cadena creciente y el agente de transferencia de cadena. Esto ocasiona la desactivación del proceso que hace que una cadena siga incrementándose. El radical es llevado por el agente de transferencia descompuesto hacia un monómero que iniciara una nueva cadena. Los agentes de transferencia se usan para regular la longitud de las cadenas de polímero, aspecto de afectará todas sus propiedades. Los más usados a nivel de producción comercial son mercaptanos (Ullmann, 2001h).

Terminación

Durante la terminación, los radicales libres activos desaparecen reaccionando con otros radicales libres (activos) formando entidades inertes o enlaces no saturados (dobles o triples) al final de la cadena. La reacción de terminación es extremadamente rápida y requiere poca o ninguna energía de activación (Ullmann, 2001h).

Materias primas

Estireno

El estireno puro es un líquido claro y cualquier coloración observada es debida a contaminantes como metales. El estireno tiene una extraordinaria capacidad de polimerizar consigo mismo y con otros comonómeros como acrilatos, metacrilatos,

acrilonitrilo, butadieno y anhídrido maléico. Por lo tanto, el mayor cuidado durante el almacenamiento de este reactivo es evitar la auto polimerización que puede dispararse fácilmente (run away reaction). Los factores más importantes para lograrlo son: mantenerlo a bajas temperaturas, usar inhibidores adecuados a niveles óptimos, uso de materiales de construcción adecuados y cuidados básicos de observación y mantenimiento de las instalaciones (Ullmann, 2001h).

Para inhibir la formación de polímeros y la degradación por oxidación durante el embarque y el almacenamiento posterior, industrialmente se usa el TBC (4-ter-butilcatecol) que evita la polimerización al reaccionar con los productos de oxidación formados en presencia de oxígeno (peróxidos generadores de radicales libres). El nivel de inhibidor debe de mantenerse por arriba de una concentración mínima que es entre 4 y 5ppm. El nivel usado es entre 10 y 15ppm (Ullmann, 2001h).

Iniciadores (generadores de radicales libres)

Los generadores de radicales libres usados industrialmente para mejorar la productividad de la reacción y que permiten realizarla a una temperatura menor, mejorando la calidad del producto son peróxidos orgánicos aplicados usados en concentraciones de 1000ppm. Algunos de los más usados son el peróxido de benzoilo, el di-terbutil per benzoato, el per sulfato de potasio (polimerización en emulsión) (Ullmann, 2001h) (USEPA, 1991b).

Agentes de transferencia de cadena

Los compuestos usados industrialmente para llevar el centro activo de crecimiento de una cadena a otra que inicia son el TDM (t-dodecil mercaptano) o el NDM (n-dodecil mercaptano) (Ullmann, 2001h).

Estabilizadores

Los antioxidantes son usados para proteger polímeros en contra de la degradación (ruptura de cadenas) causadas por la reacción con el oxígeno atmosférica. En condiciones de polimerización continua en masa sin hules presentes, no son necesarios (producción de GPPS) pero al producir HIPS, se adicionan para extender la vida de las cadenas poliméricas (principalmente las del hule).

Lubricantes internos y agentes de desmolde

Dado el alto peso molecular de la matriz de poliestireno, se requieren aditivos para aumentar la capacidad de flujo y de procesado de estos materiales, estos pueden ser lubricantes externos o internos. El más común utilizado industrialmente como lubricante interno son aceites minerales, agregados durante la polimerización o en las etapas de afinado del producto. El uso de estos aceites minerales es entre el 0 a al 8% de la masa del poliestireno (Ullmann, 2001h).

Los agentes de desmolde se adicionan durante la polimerización, hasta el 0.2% en peso. El estearato de Zn es el más usado. Los lubricantes externos pueden adicionarse durante o después de las etapas de terminado de la producción de PS. Los lubricantes externos más usados son el N-N' etilen bis estearamida y el polietien glicol 400 (Ullmann, 2001h).

Colorantes

Unos cuantos ppm de ciertas sustancias se pueden adicionar para controlar la coloración del polímero. Los colorantes generalmente se disuelven en el estireno durante la preparación de la alimentación del reactor (Ullmann, 2001h).

Hules

La principal diferencia entre el GPPS y el HIPS es la adición de hule al producto. Los hules son materiales sólidos transparentes o con un color blanco transparente. Muy comúnmente se usan dos grados de hules basados en el poli(butadieno): el hule cis de grado bajo/medio y el alto. El hule disuelto se adiciona en el inicio de la polimerización. La concentración final de hule en el HIPS es hasta 15% (Ullmann, 2001h).

MANUFACTURA DEL POLIESTIRENO DE USO GENERAL (GPPS)

Las materias primas como el estireno purificado y agentes fluidizantes se alimentan al reactor o reactores. El tren principal de proceso incluye generalmente un CSTR (Continuos Stirred Tank Reactor) y/o reactores de flujo tapón o PFR (Plug Flow Reactor) (BREF, 2007d).

El estireno mismo sirve de solvente en la reacción, sin embargo, en procesos industriales actuales se adiciona hasta un 10% de etil benceno para asegurar un mejor control de ésta. Las temperaturas de reacción se mantienen entre 110 a 180ºC. La presión de reacción es de hasta 1MPa en el caso de PFRs mientras que los CSTR trabajan a presión atmosférica o por debajo de ella (BREF, 2007d).

Otros insumos se adicionan a la alimentación o directamente a los reactores. Al final del tren de reacción, la conversión del monómero alcanza entre el 60 al 90%. La corriente de salida se lleva a la etapa de des volatilización que incluye uno o dos tanques de separación súbita (tanques flash) para eliminar del polímero los hidrocarburos que no reaccionaron. Estos tanques operan a altas temperaturas (220 a 260ºC) bajo presiones de vacío (menos de 40mbar) (BREF, 2007d).

Entre los dos tanques flash se inyecta agua de lavado para mejorar la remoción de monómero. Después de la condensación, el estireno que no reaccionó y el etil benceno se reciclan la zona de reacción o se envían a un tanque de almacenamiento. Se acostumbra purgar esta corriente para evitar la acumulación de contaminantes (BREF, 2007d).

El polímero fundido se transfiere a una cabeza de secado para obtener una hebra gruesa de material que luego es cortado (en seco o bajo el agua) por peletizadoras. Después del secado, los pellets se descargan en un transportador neumático, y almacenados en silos para luego enviarse a empaque o carga a granel y así venderse o usarse posteriormente. En la siguiente figura se observa el proceso antes descrito (BREF, 2007d).

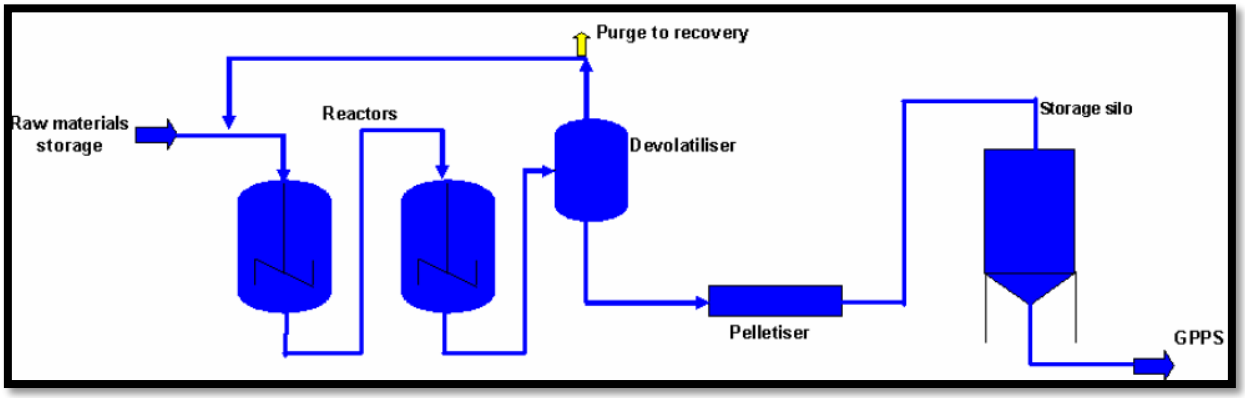


Figura 75. Proceso de producción de GPPS, arte tomado de (BREF, 2007d)

Consumos

Para producir una tonelada de GPPS se consume hasta 1.80GJ de energía (1.08GJ), entre 985 y 1020kg de estireno, alrededor de 102kg de etilbenceno (aunque se recupera la mayoría y se recicla), entre 20 y 60kg de aceite mineral, de 50 a 100 toneladas de agua de enfriamiento (en circuito cerrado, reponiéndose una pequeña cantidad por perdidas y purgas diversas), de 596 a 600kg de agua de proceso, de 22 a 50kg de nitrógeno y de 6 a 11kg de otros aditivos e insumos químicos (BREF, 2007d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DEL POLIESTIRENO DE USO GENERAL (GPPS)

Se ubican varios puntos de emisión en el proceso general de producción de GPPS que son los venteos de la zona de almacenamiento de estireno y del etilbenceno, del reactor, del condensador del desvolatilizador (puede ser uno o más), del tanque de condensados del desvolatilizador, del enfriador del extrusor y de la zona de almacenamiento de producto (USEPA, 1991b).

Emisiones al aire

Por tonelada de producto se generan de 2 a 7g de polvos y de 85 a 300g de COTs (BREF, 2007d).

La Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA) reporta en su publicación conocida como AP-42 en su sección 6.6.3 “Polystyrene” los

siguientes factores de emisión relacionados para la manufactura de GPPS y HIPS (ver más adelante).

Recuadro 54. Emisión de COVs no metánicos a partir de diferentes puntos en el proceso de producción de GPPS. Con información de (USEPA, 1991b)

Identificación de la fuente	**COVs no metánicos (g/kg de producto)**
Almacenamiento de monómero y disolvente	0.09 (tanque con techo fijo)
Reactor	0.12 a 1.35
Condensador del desvolatilizador	0.25 a 0.75
Tanque de condensados del desvolatilizador	0.002
Enfriador del extrusor	0.15 a 0.3
Almacenamiento de producto	Despreciable
Total	0.6 a 2.5

Nota: La USEPA califica estos datos como factores de emisión de clase "C".
Nota 2: Las emisiones tienen a ser mayores al elaborar productos de menor peso molecular

Si comparamos la emisión total reportada de COVs dada por la USEPA de 0.6 a 2.5g por kg de producto, equivalente a 600 a 2,500g de COVs por tonelada de producto, es visiblemente mayor que lo que se reporta en Europa (85 a 300g/ton de producto) además de que la USEPA ofrece la información con detalle de los distintos puntos de emisión en el proceso. Las diferencias se pueden deber principalmente a la implementación de sistemas de control de emisiones (los datos de la USEPA no los incluyen y los de Europa sí). Para una planta (de proceso continuo con sistemas de control) la USEPA reporta emisiones de COVs (no metánicos) de poco más de 0.04g/kg de producto, equivalente a 40g por tonelada de producto y menciona que existen algunas diseñadas con la intención de minimizar las emisiones lo más posible que llegan a 1.2g por tonelada de producto (USEPA, 1991b).

Emisiones al agua

Por tonelada de producto se emiten en el agua de desecho de 20 a 100g de contaminantes orgánicos medidos como DQO y de 20 a 40g de DBO, 10 a 20 g de sólidos suspendidos, de 1.5 a 7g de hidrocarburos totales en un volumen de agua de desecho ente 0.8 a 6m^3 (por tonelada de producto también), de agua de proceso y un volumen de agua de purga (del sistema de enfriamiento) de entre 0.5 a 0.6m^3 (por tonelada de producto también) (BREF, 2007d).

Residuos sólidos

Los residuos sólidos no peligrosos generados es a razón de 2 a 5kg por tonelada de producto mientras que la generación de residuos peligrosos es a razón de 0.5 a 1.3kg por tonelada de producto. (BREF, 2007d)

MANUFACTURA DEL POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS)

En forma general, este proceso es muy similar al del GPPS. La principal diferencia es la adición del hule. El poli butadieno se recibe en forma de embalajes de 35kg y se

transforma en hojuelas pequeñas. Éstas se mezclan con el estireno para obtener una solución de hasta 15% de hule en un tanque de disolución (BREF, 2007d).

El agente antioxidante normalmente se adiciona también en el tanque de disolución, otros insumos pueden adicionarse como aceite blanco, peróxidos, estireno reciclado, etilbenceno o agentes de transferencia de cadena. La mezcla se alimenta de forma continua al reactor o zona de reactores donde ocurre la polimerización en masa. Otros químicos que no se adicionan en el tanque de disolución se incluyen en la corriente de alimentación o directamente en los reactores (BREF, 2007d).

La descripción del proceso es muy similar al proceso anterior por lo que no es necesario repetirla aquí, la siguiente figura muestra un esquema de proceso para obtener HIPS.

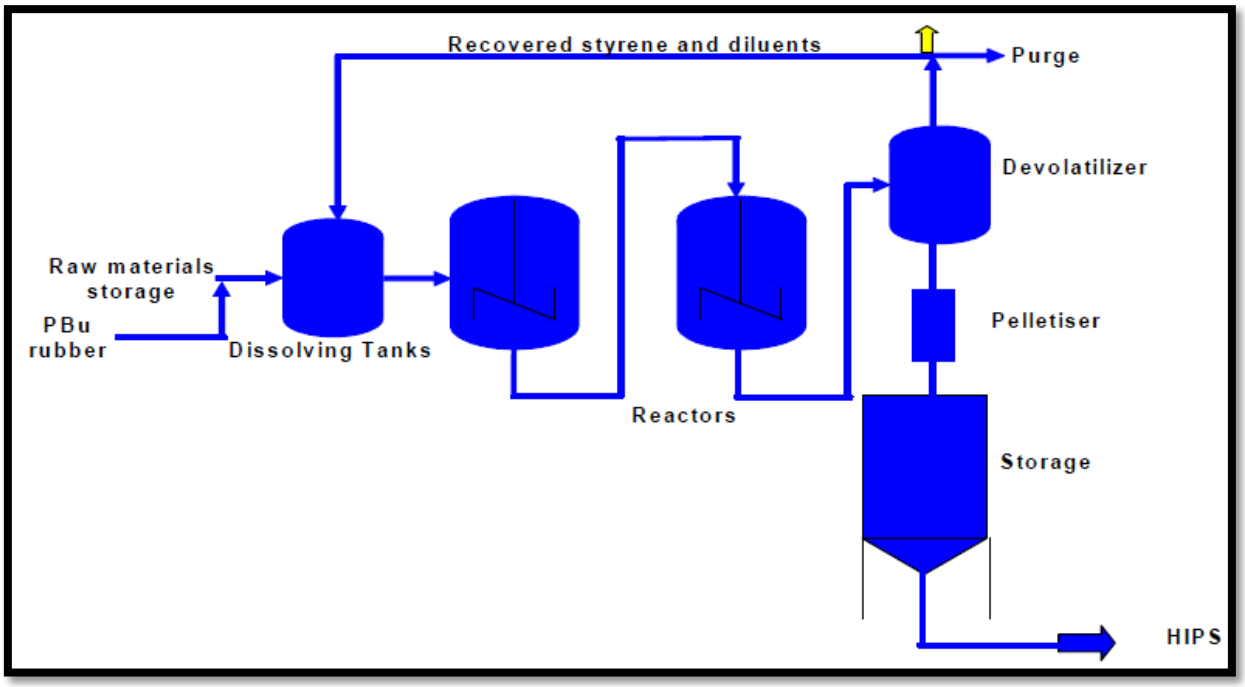


Figura 76. Proceso de producción de poliestireno de alto impacto o HIPS, arte tomado de (BREF, 2007d)

Consumos

Para producir una tonelada de HIPS se consume de 1.48 hasta 1.80GJ de energía, entre 915 y 1020kg de estireno, alrededor de 102kg de etilbenceno (aunque se recupera la mayoría y se recicla), entre 20 y 60kg de aceite mineral, de 70 a 120kg de hule (poli(butadieno) u otros), de 50 a 100 toneladas de agua de enfriamiento (en circuito cerrado, reponiéndose una pequeña cantidad por perdidas y purgas diversas), de 519 a 600kg de agua de proceso, de 10 a 50kg de nitrógeno y de 6 a 11kg de otros aditivos e insumos químicos (BREF, 2007d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DEL POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS)

Emisiones a la atmósfera

Por tonelada de producto se emiten de 2 a 7g de polvos y de 85 a 1000g de COTs (BREF, 2007d).

La información de la USEPA para este tipo de materiales se incluyó junto con la del GPPS para procesos por lotes y continuos.

Emisiones al agua

Por tonelada de producto se emiten en el agua de desecho de 30 a 100g de contaminantes orgánicos medidos como DQO y de 20 a 40g de DBO, 10 a 20 g de sólidos suspendidos, de 1.5 a 7g de hidrocarburos totales en un volumen de agua de desecho ente 0.8 a 6m^3 (por tonelada de producto también), de agua de proceso y un volumen de agua de purga (del sistema de enfriamiento) de entre 0.5 a 0.6m^3 (por tonelada de producto también) (BREF, 2007d).

Residuos sólidos

Los residuos sólidos no peligrosos generados es a razón de 3 a 10kg por tonelada de producto mientras que la generación de residuos peligrosos es a razón de 0.5 a 1.3kg por tonelada de producto (BREF, 2007d).

MANUFACTURA DEL POLIESTIRENO EXPANDIBLE (EPS)

La polimerización en suspensión es todavía la base del proceso usado para producir grandes volúmenes de poliestireno expandible. Es un proceso por lotes que permite la conversión del estireno mediante polimerización iniciada por radicales libres. Típicamente, en los reactores (20 a 100m^3 de capacidad) el estireno se somete a agitación en una fase acuosa que contiene agentes de suspensión (orgánicos y/o inorgánicos) y/o coloides protectores y algunos otros insumos como electrolitos. Los peróxidos orgánicos se adicionan al estireno antes de la dispersión en la fase acuosa (BREF, 2007d).

La polimerización sigue en un tanque de retención (20 a 100m^3 de capacidad), incrementando la temperatura (65 a 140ºC a 1 a 2MPa) de la mezcla hasta una conversión casi total del monómero en polímero. Como agente de soplado (o inflado o de expansión como también se le llama) se adiciona una mezcla de pentano e isopentano durante la polimerización (BREF, 2007d).

El tipo y la cantidad del agente de suspensión y el perfil de temperaturas de reacción son críticas para asegurar la estabilidad de la suspensión, la distribución de tamaño de las perlas formadas y una alta tasa de conversión. Estos parámetros también influyen en las propiedades del producto final. Como retardantes de flama (para algunas aplicaciones) se usan compuestos alifáticos bromados (BREF, 2007d).

Después de la polimerización, la suspensión se enfría, el poliestireno expandido se separa mediante centrifugación, se lava y se seca a una temperatura relativamente baja de 35ºC (BREF, 2007d).

Después de esto, los gránulos son tamizados, obteniendo varios cortes según la aplicación final. Son recubiertas para mejorar el desempeño final del producto y hacer más fácil el procesado del material. Finalmente se empaca en contenedores o silos para embarcarlos al consumidor (BREF, 2007d).

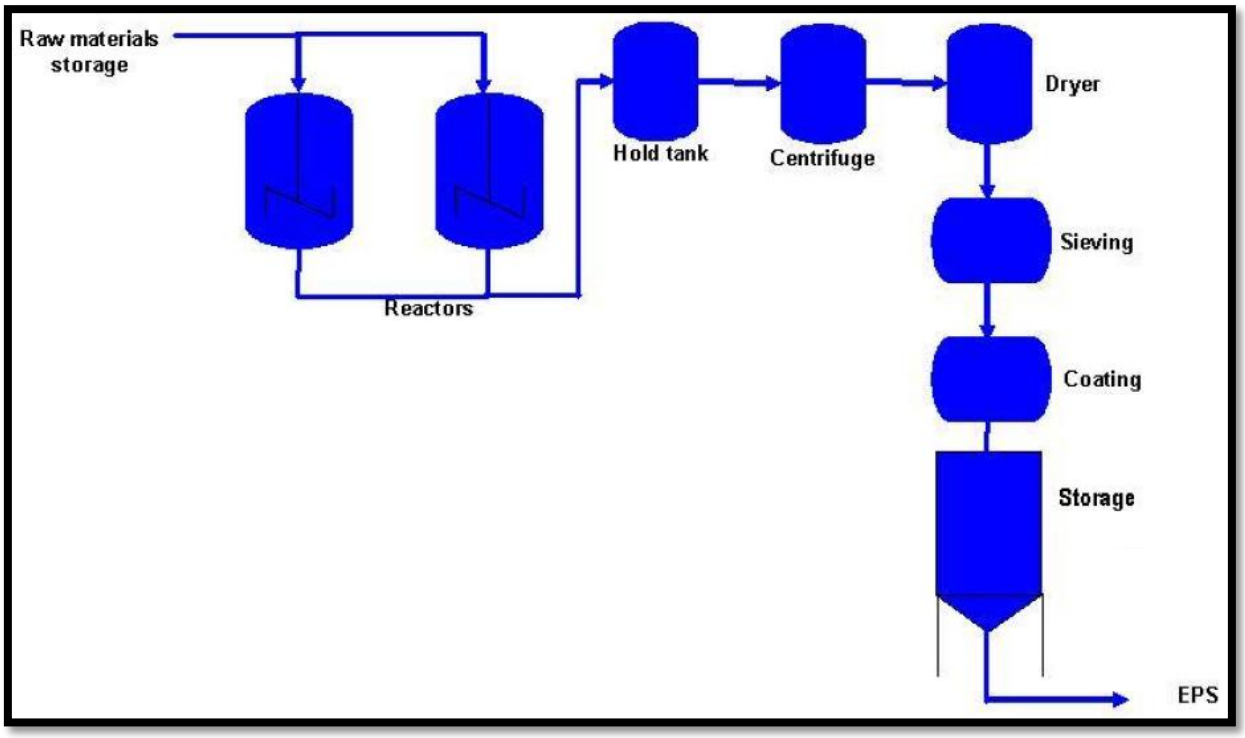


Figura 77. Proceso de producción de poliestireno expandible mediante suspensión en reactores agitados. Arte de (BREF, 2007d)

Consumos

Para producir una tonelada de EPS se consume de 1.8 hasta 2.5GJ de energía, entre 939 y 960kg de estireno, alrededor de 96kg de etilbenceno (aunque se recupera la mayoría y se recicla), de 65 a 70kg de pentano (la mayoría se recupera), de 17 a 70 toneladas de agua de enfriamiento (en circuito cerrado, reponiéndose una pequeña cantidad por perdidas y purgas diversas), de 2100 a 6000kg de agua de proceso, de 10 a 30kg de nitrógeno y aproximadamente 30kg de otros aditivos e insumos químicos (BREF, 2007d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DEL POLIESTIRENO EXPANDIBLE (EPS)

Emisiones a la atmósfera

Por tonelada de producto se emiten de 30 a125g de polvos, de 600 a 3500g de COVs y de 1000 a 8000g de pentano. También hay COVs de estireno (monómero). Otros agentes de soplado utilizados en la industria son algunos HCFC (como el 141b) dependiendo de las legislaciones locales (BREF, 2007d).

La Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA) reporta en su publicación conocida como AP-42 en su sección 6.6.3 “Polystyrene” los siguientes factores de emisión relacionados para la manufactura de EPS.

Recuadro 55. Emisión de COVs no metánicos a partir de diferentes puntos en el proceso de producción de EPS sin sistema de control de emisiones. Con información de (USEPA, 1991b)

Identificación de la fuente	**VOC no metánicos (g/kg de producto)**
Tanque de mezclado	0.13
Granuladores (hoppers)	Despreciable
Reactor	1.09
Tanque de retención	0.053
Tanques de lavado	0.023
Secador	2.77
Zona de mejora de producto (recubrimiento)	0.008
Almacenamiento y transporte interno	1.3
total	5.37

Nota: La USEPA califica estos datos como factores de emisión de clase “C”.
Nota 2: Las emisiones tienen a ser mayores al elaborar productos de menor peso molecular

Si se consideran los sistemas de control en los venteos del reactor y para una parte de los gases de secado un oxidador térmico/calentador (99% de eficiencia para destrucción de COVs) se tiene una emisión total de 3.75g de COVs por kg de producto. Equivalente a 3750g de COVs por ton de producto, que es un dato más cercano al reportado por plantas en Europa. La USEPA da más detalles sobre los distintos puntos de emisión en el proceso aunque el reporte de plantas de Europa hace la diferencia entre el pentano usado para hacer la espuma y los otros hidrocarburos emitidos, además da un poco más detalles sobre emisiones al agua y de residuos sólidos (USEPA, 1991b) (BREF, 2007d).

Emisiones al agua

Por tonelada de producto se emiten en el agua de desecho cerca de 4600g de contaminantes orgánicos medidos como DQO, 8000 g de sólidos suspendidos, 40g de hidrocarburos totales, 0.4g de sólidos disueltos y 20g de fosfatos en un volumen de agua de desecho ente 5 a 9m^3 (por tonelada de producto también), de agua de proceso y un volumen de agua de purga (del sistema de enfriamiento) de entre 1.7 a 2.5m^3 (por tonelada de producto también) (BREF, 2007d).

Residuos sólidos

Los residuos sólidos no peligrosos generados es a razón de 6 a 17kg por tonelada de producto mientras que la generación de residuos peligrosos es a razón de 3 a 12kg por tonelada de producto (BREF, 2007d).

ELABORACIÓN DE PRODUCTOS DE POLIESTIRENO EXPANDIBLE

El poliestireno expandible es un material que tiene amplias aplicaciones como ya se ha visto, una vez que ha sido sintetizado el material, generalmente entregado en pellets o perlas, se calienta en un preexpansor con vapor de agua a temperaturas entre 80 y 110ºC y agitación continua para asegurar una distribución de vapor y energía homogénea. Esto hace que su volumen aumente hasta 50 veces. La densidad del producto final se determina mediante la temperatura y tiempo de residencia en este equipo.

Una vez terminada la etapa anterior, las perlas expandidas (90% de volumen vacío), se llevan a un silo para que se estabilicen durante un tiempo (hasta 24h). Al enfriarse se hace un vacío que se compensa inyectando aire para que penetre por difusión, lo que logra una mayor estabilidad mecánica.

Las perlas ya estabilizadas, se llevan a un molde donde se les calienta con vapor de agua, lo que hace que se peguen entre sí. El pentano contenido en ellas se volatiliza y se hace la expansión del material que junto con más vapor y la contención del molde, hace que el material se funda formando una sola pieza de material expandido. Durante esta etapa se aplican ciclos de calentamiento y enfriamiento para lograr las propiedades deseadas del producto. Muchos productores hacen planchas de material que posteriormente son cortados con alambres calientes. También se hacen piezas con una forma predeterminada desde el principio.

Nota: Para que la empresa que hace productos de espuma de poliestireno expandible sea considerada como parte del sector químico debe de partir de la síntesis del polímero.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA ELABORACIÓN DE PRODUCTOS DE POLIESTIRENO EXPANDIBLE

El impacto ambiental más importante es la liberación de COVs provenientes de la expansión y restos de las materias primas. Generalmente se usa pentano y/o isopentano como agente de soplado. Adicionalmente puede haber restos de material en los moldes que se sacan durante el mantenimiento.

POLICLORURO DE VINILO

INFORMACIÓN GENERAL

El policloruro de vinilo o PVC (polyvinyl chloride) es uno de los 3 polímeros más usados actualmente, atrás del polietileno y el polipropileno. Se usa en la mayoría de los sectores industriales (empaque, automotriz, construcción, agricultura, médico etc.) por sus propiedades, de entre las cuales destaca (Ullmann, 2001i):

- Resistencia física y rigidez (cuando no está plastificado),

- Opacidad,
- Resistencia al agua (impermeabilidad),
- Inerte química y biológicamente,
- Fácil mantenimiento,
- Durabilidad,
- Poco flamable,
- Barato.

Para manufacturarlo industrialmente se tienen 3 tipos diferentes de procesos disponibles comercialmente (Ullmann, 2001i):

- Polimerización en suspensión,
- Polimerización en emulsión,
- Polimerización en masa.

La coexistencia de procesos en suspensión y emulsión se debe a que se obtienen productos con diferentes propiedades que atienden diferentes necesidad. Por ejemplo el PVC obtenido en emulsión (e-PVC) obtiene productos para aplicaciones más específicas, proporcionando ventajas claras en el desempeño respecto al PVC obtenido en suspensión (s-PVC) que sirve mejor para producir unos cuantos grados de materiales a gran escala y para usos más generales. El proceso en masa ha perdido relevancia, sobre todo en los últimos años y su contribución a la producción mundial es visiblemente inferior, probablemente desaparezca en el cierre o cambio tecnológico de las últimas plantas que lo incluyen si no se encuentra un nicho de mercado en el que pueda destacar respecto a los 2 procesos anteriores. En Europa solo hay 2 plantas que lo tienen y solo una lo tiene exclusivamente (Ullmann, 2001i).

Para el año 1999 la capacidad total de energía de PVC en Europa Occidental fue de 6.1 millones de toneladas (Mton), de las cuales 0.8Mton correspondieron al proceso de emulsión, 0.25Mton al proceso en masa y el resto (5.05Mton) al proceso en suspensión. En América del norte la capacidad de producción fue de 7.9Mton (0.3Mton para el e-PVC), 10.Mton en Asia, 2.2Mton en Europa del Este, 1.3Mton en Sur América, 0.9Mton en el medio oriente y 0.4Mton en África para dar una capacidad de producción mundial de 28.7Mton (Ullmann, 2001i).

El principal producto de PVC, independientemente del proceso usado es el homopolímero, los copolímeros de PVC son principalmente de tipo “injerto” y su volumen de producción es muy pequeño comparado con el del homopolímero, se hacen para aplicaciones muy específicas que requieren propiedades muy particulares, se elaboran en procesos adecuados partiendo de los generales y varían según el grado y tipo en particular de material por lo que no que solo se verá la producción del homopolímero (Ullmann, 2001i).

El s-PVC se usa principalmente en aplicaciones de procesado del material fundido, donde el polímero es fundido para luego darle forma mediante extrusión o moldeo por inyección para hacer tuberías, artículos para lluvia e impermeables, marcos de

ventanas, cubiertas para cables. Los polímeros de uso general producidos en emulsion también son usados para las mismas aplicaciones, en particular la de perfiles rígidos donde se requieren superficies suaves y brillantes, por ejemplo para protectores de ventanas y pasamanos para escaleras. En contraste, los polímeros más flexibles se hacen dispersando plastificadores como el di-etilhexilftalato, obteniendo mezclas que se pueden rociar o extender como el "plastisol" que tiene estas características y además se cura (endurece) al ser calentado. Estos materiales se usan para hacer recubrimientos de pisos, paredes y selladores para autos (BREF, 2007d).

MATERIAS PRIMAS

Cloruro de vinilo o cloruro de vinilo monómero (VMC)

El PVC es producido a partir de la polimerización del VMC que se produce en complejos o refinerías petroquímicas mediante la desintegración térmica del dicloro etano (DCE o EDC en inglés). El cloro usado en la manufactura del DCE se obtiene, en principio de la electrolisis de la sal común (NaCl), por lo que 43% del peso del PVC proviene del petróleo y el resto de la industria del cloro álcali (BREF, 2007d).

Algunas impurezas presentes en el VMC que pueden afectar la polimerización son el 1,3 butadieno y el acetileno de monovinilo, incluso a bajos niveles, por lo que deben de ser removidos eficientemente. Todos los compuestos con un punto de ebullición mayor que el VMC, como el DCE y el VCM que no reaccionó acabarán en el efluente (liquido) de la planta, por lo que los procesos actuales se han diseñado para remover estos compuestos de alto punto de ebullición y ser más eficientes en la conversión y recuperación de VMC. (BREF, 2007d)

El VCM a plantas no integradas se usan tuberías construidas especialmente para tal caso si es que estas plantas están cerca de las que producen el monómero. Si no es el caso, se usan trenes, carros tanque o incluso barcos. La mayor parte de las plantas de PVC tienen instalaciones de descarga y almacenamiento, que puede ser bajo presión o refrigerada a presión atmosférica. Las instalaciones de descarga cuentan por lo general con sistemas de recuperación de vapores para disminuir las emisiones del monómero al aire y agregarlos a la carga útil entregada.

Otras plantas de producción de PVC están incluidas en complejos/refinerías petroquímicos o químicos, muchas veces integradas a plantas de producción del monómero y compartiendo los servicios proporcionados por el complejo. Esta forma de producir puede tener ventajas respecto al consumo de energía, costos de flete y consumos de otros servicios respecto a las plantas no integradas (BREF, 2007d).

Servicios generales usados

Nitrógeno para el enjuague (eliminación de pequeñas cantidades de material no deseado) y el inertizado y de equipos, vapor para precalentar las materias primas,

purgar los equipos y para la extracción (stripping) de la suspensión y el agua, aire para el secado, agua (BREF, 2007d).

Insumos de proceso

- Agua de proceso para hacer la dispersión del VCM durante la polimerización, para diluirla y para lavar el equipo cuando es necesario,
- Surfactantes, emulsificadores y coloides (protectores) usados para preparar y estabilizar la dispersión del monómero y el PVC en el agua, típicamente se usa cerca de un kilogramo por tonelada de estos químicos por tonelada de PVC para la polimerización en suspensión y 10kg/ton de PVC para la polimerización en emulsión,
- Iniciadores de la polimerización como peróxidos orgánicos o per esteres, consumiendo poco menos de 1kg/ton de VMC usado,
- Inhibidores de la polimerización usados para detener esta reacción y controlar el peso molecular como fenoles con efecto estérico (aquellos que tienen grupos sustituyentes alifáticos y/o aromáticos posicionados cerca del grupo hidróxido, comúnmente en posiciones orto y en algunos casos, en posiciones meta), consumiéndose poco menos de 1kg/ton de VCM usado,
- Agentes anti incrustantes ara evitar que el polímero formado se peque a las paredes del reactor,
- Otros aditivos usados para mejorar las propiedades del producto, como copolímeros adicionados para mejorar el desempeño ante el impacto.

MANUFACTURA DEL POLICLORURO DE VINILO O PVC

Aspectos generales de la polimerización del VCM

Para las dos técnicas principales, emulsión y suspensión, el VCM en gas se polimeriza en un medio acuoso. Al inicio de cualquier polimerización, el reactor se carga con agua y algunos aditivos. Si el reactor tiene aire, es necesario purgarlo, por lo general se usan bombas de vacío e inyección de nitrógeno o algún otro gas inerte para asegurar que los niveles de oxígeno sean los más bajos posibles antes de adicionar el monómero.

Las reacciones de polimerización son exotérmicas, por lo que el reactor se tiene que equipar con sistemas de enfriamiento. La presión del reactor usualmente es de 0.4 a 1.2MPa y la temperatura de reacción va de 35 a 70ºC. Al final de ésta habrá reaccionado entre el 85 y 95% del VCM para convertirse en PVC (Ullmann, 2001i).

El VCM que no reaccionó se ventea hacia un tanque contenedor o directamente a la unidad de recuperación. El objetivo es bajar la presión de trabajo a una cercana a la atmosférica ya que los surfactantes y emulsificantes presentes tienden a formar espumas, especialmente durante el venteo y más en la polimerización por emulsión. El venteo se puede hacer en el reactor o en un tanque especial. Algunos recipientes

están diseñados para manejar el arrastre de materiales que pueda ocurrir (Ullmann, 2001i).

Puesto que la técnica de polimerización es en si la etapa que define al proceso, primero se dan los detalles de ésta en sus diferentes variedades y luego se describen las demás que se observan en los diagramas de proceso correspondientes (Ullmann, 2001i).

Polimerización en suspensión

En el proceso de suspensión para hacer PVC o proceso “s-PVC” se obtiene una suspensión de partículas de PVC entre 50 y 200µm. Distintos grados de material se obtienen dependiendo del peso molecular y de la porosidad de las partículas. Este proceso se hace por lotes en un reactor agitado (Ullmann, 2001i).

En monómero se dispersa en agua desmineralizada mediante agitado mecánico y surfactantes que son por lo regular acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados. La reacción ocurre dentro de las gotas de VCM bajo la influencia de iniciadores como per esteres, per carbonatos o peróxidos. Conforme avanza la reacción se forma una fase sólida de PVC. Las partículas sólidas primarias se unen mediante un proceso complejo con otras para formar agregados típicos con un aspecto parecido a la coliflor al microscopio (Ullmann, 2001i).

Durante la polimerización, parte del material tiende a formase en las paredes del reactor, aspecto negativo para el proceso, por lo que se han hecho esfuerzos constantes para desarrollar tecnología que lo impida o limite, actualmente ya no es necesario abrir el reactor para inspección y limpieza mecánica después de cada lote. Los llamados “reactores cerrados” actuales se sacan a mantenimiento y limpieza después de 100 lotes (o más) dependiendo del grado del material producido (Ullmann, 2001i).

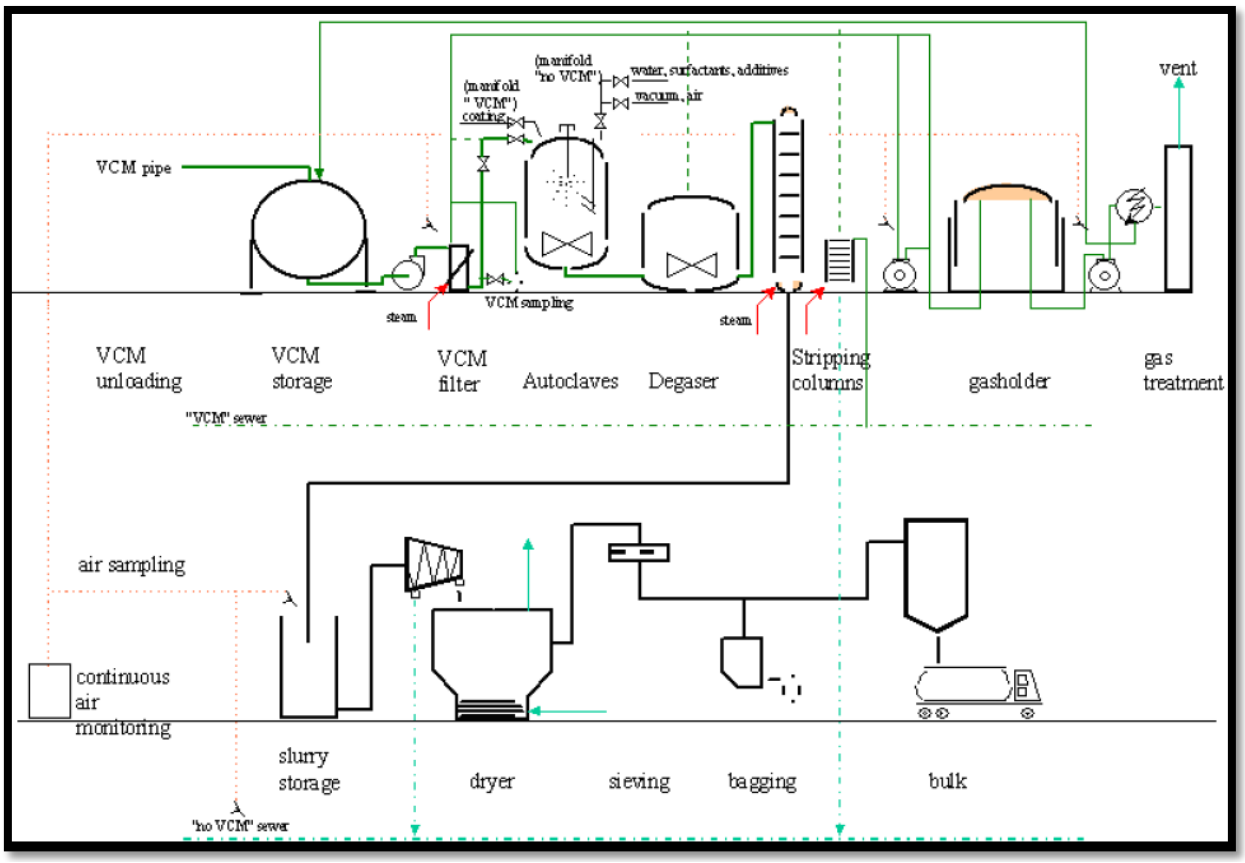


Figura 78. Proceso de producción s-PVC, desde la unidad de almacenamiento del VMC hasta el empaque y embarque del producto terminado. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Polimerización en emulsión

En el proceso de emulsión se generan partículas de PVC en la solución acuosa de 0.1 a 3µm. Para materiales flexibles (plastisoles) el tamaño de partícula varía en función del plastificante añadido y las condiciones de proceso para generar productos con características reológicas diferentes. Por ejemplo, una distribución de pesos moleculares estrecha favorece materiales con características pseudoplásticas (la viscosidad disminuye al aumentar la fuerza de corte), otras distribuciones pueden generar perfiles reológicos desde los newtonianos (la viscosidad es independiente de la fuerza de corte) hasta los dilatantes (la viscosidad aumenta con la fuerza de corte) (Ullmann, 2001i).

El e-PVC se divide a su vez en 3 procesos principales: el de polimerización en emulsión por lotes, el continuo y el de micro suspensión. Todos estos se usan para generar distintos grados de materiales con distribución de tamaños de partícula y propiedades reológicas diferentes. El proceso de micro suspensión es especial para producir materiales con un contenido importante de partículas de mayor tamaño que las vistas en la polimerización en emulsión (Ullmann, 2001i).

En el proceso de **emulsión por lotes**, el VCM se dispersa usando un emulsificador, normalmente se usa un alquilo de sodio o un sulfonato de arilo o un sulfonato de alquilo. LA polimerización ocurre en la interface de VCM y el agua, usando un iniciador soluble en agua, como un persulfato de algún metal alcalino. También se usan sistemas redox que involucran cobre y a un agente reductor. Este tipo de proceso genera materiales con una distribución de tamaño de partícula estrecha (alrededor de 0.2µm) el cual, si es secado a temperaturas cercanas a la de transición vítrea del material generan un polvo duro que fluye fácilmente, excelente para separadores de baterías y otras aplicaciones en general. Sin embargo, cuando es secado a temperaturas más bajas, produce un material más pastoso, de alta viscosidad y de naturaleza notoriamente pseudoplástica, adecuado para recubrimientos aplicados con atomizador para partes internas de autos y para recubrimientos de telas (Ullmann, 2001i).

Para producir materiales con características reológicas newtonianas o ligeramente pseudoplásticas, se recurre a la siembra de material de un lote en uno posterior, el material se introduce al reactor para que las cadenas poliméricas crezcan y generar materiales bimodales. Las propiedades reológicas del producto se pueden ajustar principalmente mediante el control de la cantidad relativa del material sembrado y el generado en la segunda polimerización (Ullmann, 2001i).

Una variante de la **polimerización en emulsión** típica (por lotes), es la operación en **continuo** en donde el VCM fresco, emulsificantes e iniciador se alimentan al reactor del que fluye de forma continua el producto formado. Este proceso tiende a usar una mayor cantidad de emulsificantes comparado con el proceso por lotes. Los materiales obtenidos poseen una amplia distribución de pesos moleculares y baja viscosidad lo que los hace adecuados para aplicaciones en general como plastisoles aunque inadecuados para aquellas en donde es importante la baja absorción de agua y claridad del recubrimiento final debido a la preclusión (pérdida de la capacidad del proceso, en este caso para dar u obtener las propiedades deseadas) ocasionada por el alto nivel de emulsificante requerido (Ullmann, 2001i).

Una alternativa para producir productos con una distribución de peso molecular amplia es la **polimerización en micro suspensión**. En este proceso se usa un iniciador como el peróxido de lauronilo, el cual es muy soluble en VCM pero esencialmente insoluble en agua, por lo que la reacción ocurre dentro de las gotas dispersas de VCM. La insolubilidad del iniciador en el agua también ayuda a estabilizar las gotas, permitiendo consumos menores de emulsificador respecto al utilizado en procesos de emulsión. Estos bajos niveles pueden resultar ventajosos a la hora de hacer materiales destinados a estar en contacto con alimentos además de ser un proceso con un impacto ambiental menor. Los materiales producidos tienen una viscosidad muy reducida, absorben muy poco agua y presenta buena claridad, pero tienen a ser de naturaleza dilatante (reológicamente hablando). Se pueden hacer diversas adecuaciones al proceso para mejorar las propiedades reológicas hasta cierto punto aunque no es viable obtener productos pseudoplásticos mediante esta técnica. (Ullmann, 2001i) En la siguiente figura se muestra un diagrama de proceso de polimerización en emulsión.

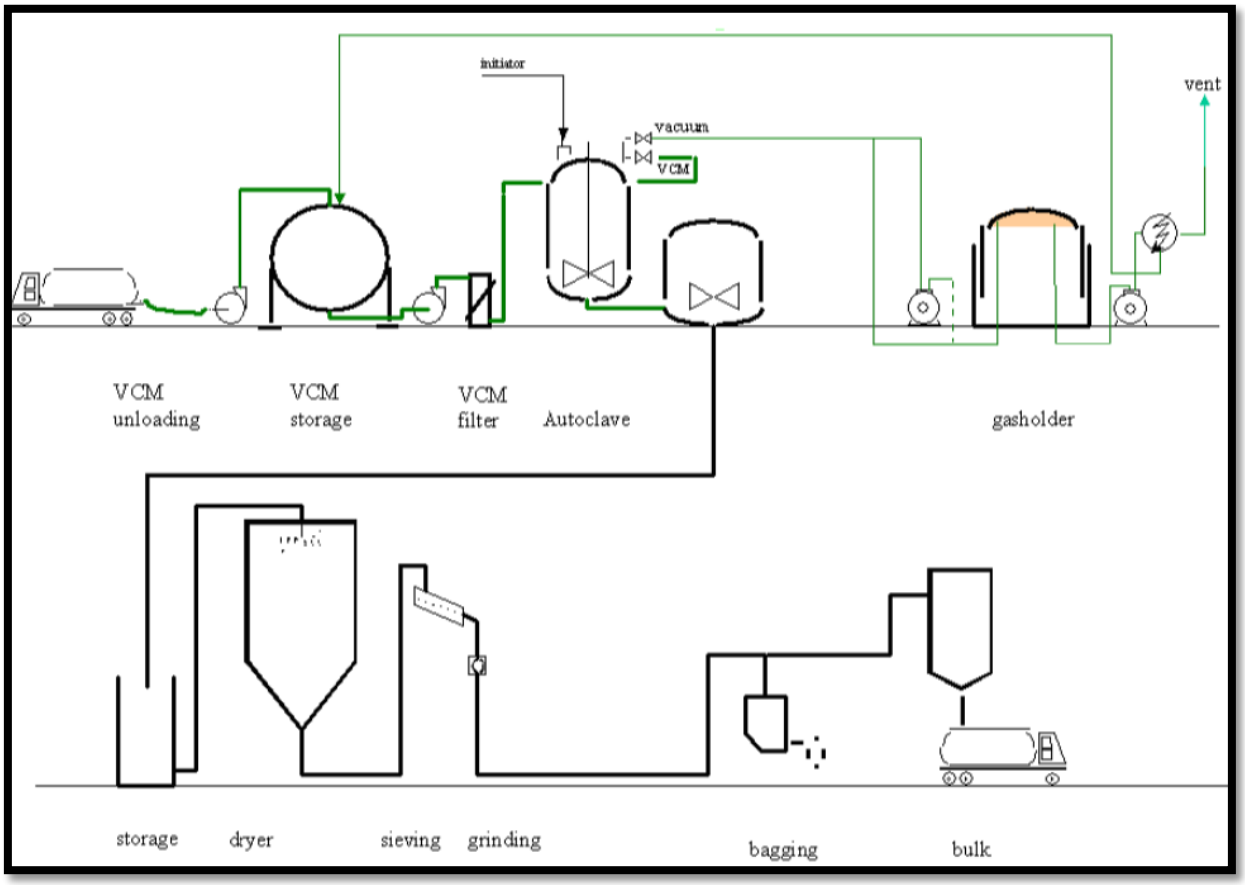


Figura 79. Proceso de producción e-PVC, desde la unidad de almacenamiento del VMC hasta el empaque y embarque del producto terminado. Arte tomado de (BREF, 2007d)

En el siguiente recuadro se muestra una comparación de los procesos de polimerización en emulsión por lotes, continua y en micro suspensión.

Recuadro 56. Aspectos típicos de los procesos de manufactura de PVC en emulsión, ventajas y desventajas comparativas. Tomado de (BREF, 2007d)

Proceso	**Ventajas**	**Desventajas**
Emulsión por lotes	Proceso simple, que es especialmente adecuado para manufacturar polímeros notablemente pseudoplásticos. Flexibilidad para generar productos con otras reológicas.	Recubrimientos con una alta absorción de agua y poca claridad (debido al alto nivel residual de emulsificador)
Emulsión continua	Alta productividad y consistencia en la producción, adecuado para producir polímeros con baja viscosidad.	Recubrimientos con una muy alta absorción de agua y muy poca claridad (debido al alto nivel residual de emulsificador)
Micro suspensión	Productos con muy baja viscosidad. Muy buenos para formar recubrimientos con muy poca absorción de agua y gran	Proceso muy complejo, inadecuado para producir polímeros pseudoplásticos

	claridad. Proceso de menor impacto ambiental	

Remoción de monómero

El VCM residual se remueve de la suspensión o emulsión mediante “stripping”. Esta sección incluye los tanques de retención de la suspensión/emulsión y el stripper o extractor, propiamente que puede usar vapor, nitrógeno, vacío y/o calor. El proceso se puede hacer en diferentes formas como:

- Por lotes, dentro o fuera del reactor,
- En continuo, fuera del reactor.

La remoción o extracción del monómero se debe ejecutar de tal manera que la suspensión o emulsión (a esta ultima también se le llama “latex”) permanezca estable, que no coagule o flocule ya que se ve afectada por la temperatura, agitación y el tiempo (BREF, 2007d).

El VCM contenido en la suspensión o emulsión después de la extracción normalmente es muy bajo. Para el caso de la emulsión, la extracción es más difícil y la cantidad residual de monómero depende de varios factores como la concentración de emulsificador y su tipo, el tamaño de partícula de la emulsión y la estabilidad de ésta entre otros. También se tiene que cuidar el no afectar las propiedades del material de forma perjudicial al hacer la extracción. Cuando se usa vapor el VCM se recupera por condensación. El agua condensada se puede reciclar al sistema o enviar a tratamiento (al menos para evitar la acumulación de VCM en esta corriente y disminuir la eficiencia de la extracción). Para evitar emisiones de VCM a partir de las aguas de desecho, estas se llevan a una unidad de recuperación antes de enviarse a la planta de tratamiento de aguas (BREF, 2007d).

La suspensión o emulsión sin monómero (o con muy poco si se es estricto) normalmente se almacenan en tanques de balance que sirven para garantizar la alimentación continua a la unidad de secado (y para tener un mejor control y medida de todo el proceso. En el caso de productos bimodales es en esta parte en donde se selecciona y separa el material de siembra. También puede incluir una etapa de tamizado para remover material grueso. En algunos casos, la suspensión e incluso las emulsiones se sedimentan si no se agitan o recirculan aunque por lo general, después de la extracción del monómero son más estables. Es importante asegurarse que no se formen aglomerados en el producto (BREF, 2007d).

Antes del secado, se puede espesar la solución o emulsión, para el primer caso se puede usar una centrífuga, pero para el segundo primero se tiene que evaluar la estabilidad de ésta. Normalmente se hace (cuando es factible) mediante un evaporador o una membrana permeable, en cuyo caso se puede hacer necesario añadir emulsificador para mantener la estabilidad de la emulsión y evitar la pérdida de propiedades del material, lo que lleva a incrementar la DQO del efluente de la planta. Si la concentración de VCM en el efluente de la centrífuga o la membrana

está por debajo de 1mg/L no se lleva al extractor (stripper) de agua de desecho de la planta (BREF, 2007d).

Secado

El secado se logra mediante la combinación de temperatura y flujo de aire en secadores de varios diseños. La primera etapa de secado es generalmente el espesado mediante centrifugado, evaporación o membranas, dejando una torta húmeda. Para el secado final del PVC se usan secadores de lecho fluidizado, de ciclón y de secado súbito (flash dryer). En los casos en donde sea muy difícil separar el agua del sólido (tamaños de partícula muy pequeños) se recurre a secadores de torre de rociado. En algunos casos el producto se coagula y centrifuga (BREF, 2007d).

El secado mediante rociado genera la aglomeración de las partículas en otras mayores (de 30µm aproximadamente), éstas son luego sometidas a un molino para tratar de recuperar el tamaño de partícula previo. Las condiciones de secado tienen un profundo impacto en la morfología de las partículas y pueden ser usadas para producir diversos grados de material a partir de un mismo material sintetizado (BREF, 2007d).

Tamizado y molienda

Después del secado, el PVC normalmente se tamiza para eliminar partículas de tamaño no deseado que puedan causar problemas durante el procesado posterior del producto. Muchos productos al ser vendidos incluyen una clasificación que detalla esta característica. Los materiales flexibles para aplicaciones especiales normalmente cuentan con una descripción técnica especial y con mayor cuidado en este aspecto que los de uso general. Los molinos usados generalmente son de martillos, rotatorios y pueden incluir un clasificador (integrado o no) (BREF, 2007d).

Recuperación del VCM

El flujo de gases venteados desde los reactores o tanques de desgasificación, de la zona de extracción de monómero, de los tanques de balance y liberados del agua de desecho (de la extracción de VCM) se llevan a un condensador para eliminar el agua que lleva la corriente antes. Es importante evitar la entrada de oxígeno para prevenir la formación de poli peróxidos, además el pH y la temperatura se miden y controlan para minimizar aun más este fenómeno. El condensador en el sistema de recuperación se enfría mediante agua y un sistema de refrigeración. La eficiencia de la recuperación se basa en la combinación adecuada de baja temperatura e incremento de presión. En la polimerización por lotes, el flujo de gas hacia esta unidad varia, por lo que se instala un tanque de balance de gas (gas-holder) para amortiguar estas fluctuaciones (BREF, 2007d).

Para limitar las emisiones, los gases que dejan el condensador se envían a una unidad de absorción química o adsorción, un tamiz molecular, un incinerador o

unidad de tratamiento catalítico. Cuando se usa un incinerador, debe de diseñarse y operarse para asegurar que las dioxinas formadas (durante la incineración) sean destruidas y no se vuelvan a formar cuando los gases se enfríen (BREF, 2007d).

Después de la recuperación, el VCM se mantiene en un tanque de retención bajo presión o refrigeración. Se puede añadir un inhibidor químico (como un fenol estérico) para evitar la formación de poliperóxidos que pueden contribuir a la polimerización del VCM de forma lenta, sin embargo pueden precipitar cuando el VCM se evapora y descomponerse exotérmicamente con el riesgo de generar una explosión (BREF, 2007d).

El VCM recuperado es reciclado a la planta, cuando se tienen procesos de emulsión y suspensión juntos (e-PVC y s-PVC) el monómero recuperado se usa exclusivamente en la planta s-PVC ya que este proceso es menos sensible a las impurezas que pueda contener (BREF, 2007d).

Tratamiento de agua de desecho

Las plantas de producción de PVC incluyen una planta de tratamiento de efluentes líquidos, dadas las características de los contaminantes generados. Si existen varias plantas o unidades de producción de PVC (suspensión, micro suspensión, emulsión) pueden compartir estas instalaciones. Incluso con la o las plantas de manufactura del cloruro de vinilo (monómero) que suelen estar integradas con las de PVC en el caso de complejos petroquímicos o químicos (BREF, 2007d).

Cualquier efluente líquido contaminado con VMC, como el agua de limpieza de reactores y otros equipos, se envía a un stripper (extractor) para remover lo más que se pueda de VMC. Esta operación es continua, en una torre empacada o de platos, o por lotes. La remoción de VMC se optimiza mediante la combinación de tiempo de residencia y temperatura. El VCM extraído se envía a una planta de recuperación y el efluente acuoso a una planta de tratamiento de aguas (BREF, 2007d).

Los efluentes que contengan PVC sólido se envían a un proceso de remoción de éstos. Normalmente en dos etapas, en el primero, se hace la floculación de los sólidos de PVC mediante la adición de agentes químicos. El agua clarificada se puede acabar de tratar para desecharla o para reutilizarla (depende del tratamiento). Los sólidos removidos se les retira el agua (sedimentación, espesado o flotación con aire) en una cámara secundaria. El agua de esta cámara se regresa a la primera para recibir tratamiento adicional. Este proceso también reduce el contenido de compuestos orgánicos, medidos como DQO, del efluente. La sedimentación de partículas más finas puede ser mas tardada, costosa y en general es más difícil (BREF, 2007d).

En algunas plantas se usa la filtración con membranas para recuperar el producto y reciclar el agua. El PVC recuperado del agua filtrada se vende aunque generalmente como producto de menor calidad (BREF, 2007d).

Dadas los materiales presentes en este proceso, es de suma importancia mantener el control de la reacción de polimerización ya que de no hacerlo se puede producir una emisión significativa de contaminantes, principalmente al aire, para evitar estos casos es indispensable que estas plantas cuenten con instrumentación específica para el control del proceso, un sistema de inhibición de contaminantes en caso de pérdida del control de reacción, energía eléctrica de relevo (para el agitador), sistema de refrigeración de emergencia, capacidad suficiente de recuperación de cloruro de vinilo, monitoreo de emisiones de cloruro de vinilo en áreas de trabajo con protocolos de seguridad en operación y en caso de emergencia (MMAGE, 2007).

Consumos

El consumo de energía se usa principalmente en forma de vapor (para el calentamiento de secadores, reactores, "extracción" o "stripping" de VCM) y en forma de energía eléctrica (para la unidad de refrigeración, bombas, agitadores, compresores etc.). Algunas plantas usan gas natural para los secadores aunque por lo general no es el caso. El consumo de energía es el siguiente.

Recuadro 57. Consumo de energía en la producción de PVC en suspensión y en emulsión. Información de (BREF, 2007d)

	s-PVC	**e-PVC**
Energía térmica (GJ/ton de PVC)	2 a 3	6 a 9
Energía eléctrica (GJ/ton de PVC)	0.7 a 1.1	1.4 a 2.2

El consumo de agua de proceso es de 1 a 4m^3/ton de PVC aunque este dato proviene de plantas que son ejemplo de eficiencia, productividad y buena operación en Europa. El consumo de agua de enfriamiento es de 100 a 200m^3/ton de PVC (BREF, 2007d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DEL POLICLORURO DE VINILO PVC

Este proceso es intrínsecamente más limpio que el de la obtención del monómero, pudiéndose generar emisiones a la atmosfera de COVs del VCM y otros compuestos usados desde válvulas, bridas, bombas etc. durante la apertura de reactores (y otros equipos) para mantenimiento y por las guardas hidráulicas de gasómetros.

Emisiones al aire

Las emisiones a la atmósfera reportadas en los documentos de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea para el sector industrial de la manufactura de polímeros son los siguientes.

Recuadro 58. Principales contaminantes emitidos a la atmósfera en la manufactura de PVC. Tomado de (BREF, 2007d)

Emisión	**s-PVC**	**e-PVC**
VCM total (incluyen emisiones difusas)	18 a 45	245 a 1178

Polvos de PVC	40 a 82	200 a 250

Nota: Emisiones en g/ton de PVC

Algunas plantas en Alemania reportan emisiones de 300g/ton de PVC de VCM y 11g/ton de PVC de partículas para el e-PVC. Para una planta de micro suspensión se tienen emisiones de 170g/ton de PVC de VCM y 2g/ton de PVC de partículas suspendidas (BREF, 2007d).

De los documentos correspondientes a las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación del gobierno de España para el sector industrial de dicloro etano, cloro de vinilo monómero y PVC se tiene la siguiente información. Para procesos de producción de PVC que atienden en su diseño y operación a las mejores técnicas disponibles (MTD) para disminuir o prevenir la contaminación se esperan emisiones de VCM por tonelada de PVC de 18 a 72g para procesos que incluyan la polimerización en suspensión (s-PVC), si los reactores utilizados superan los $100m^3$ al menos para el 50% de la capacidad, se esperan de 18 a 45g, de 160 a 700g para los que tengan polimerización en emulsión (e-PVC) aunque si se producen resinas de alta viscosidad en campañas de por lo menos un mes sin cambio de producto se esperan de 100 a 500g (MMAGE, 2007).

Dado que el producto se genera como un polvo relativamente fino, puede haber emisión de estas partículas al medio ambiente, para plantas que cumplan con las MTD se esperan emisiones de 10 a 50g de partículas suspendidas totales por tonelada de s-PVC producido y de 50 a 200g por tonelada de e-PVC, (MMAGE, 2007).

Emisiones al agua

Las emisiones al agua reportadas en los documentos de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea para el sector industrial de la manufactura de polímeros son los siguientes.

Recuadro 59. Principales contaminantes emitidos al agua en la manufactura de PVC. Tomado de (BREF, 2007d)

Emisión	**s-PVC**	**e-PVC**
VCM total en el efluente	2.3 a 3.5	10 a 80
DQO	480 a 770	74 a 1200

Nota: Emisiones en g/ton de PVC

De los documentos correspondientes a las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación del gobierno de España para el sector industrial de dicloro etano, cloro de vinilo monómero y PVC se tiene la siguiente información. Los sólidos en suspensión esperados en procesos que contemplan las MTD son de alrededor de 10 ppm. El contenido de VCM en el agua es de 0.3 a 1.8g por tonelada de s-PVC producido y 1.8 por tonelada de e-PVC (MMAGE, 2007).

Residuos sólidos

La purga del reactor de polimerización constituye un residuo con oligómeros formados además de contener restos de los agentes iniciadores y emulsificadores utilizados. La generación de estos residuos peligrosos es a razón de 55 a 120g/ton de s-PVC (de 10 a 55g/ton de s-PVC en los documentos del gobierno de España (MMAGE, 2007)), y de 74 a 1200g/ton de e-PVC (BREF, 2007d).

Para estimar la cantidad de residuos sólidos peligrosos se consideró solo aquellos que salen de la planta y que contienen más de 0.1% en peso de VCM (BREF, 2007d).

Nota: Las MTD incluyen la recuperación de VCM, mitigación de emisiones, control de emisiones fugitivas, sistemas de prevención de accidentes, fugas y derrames, buenas prácticas de operación, controles automatizados de la alimentación.

VCM en el producto final

En los productos existe siempre una pequeña cantidad del VCM, para los de uso general se busca que sea menor de 5g por tonelada, mientras que para los de uso especial (usos médicos por ejemplo) este límite es de 1g/ton, para el s-PVC, mientras que para el e-PVC los contenidos son menores a 1g/ton en ambos casos. Algunas aplicaciones especiales pueden tener límites menores (MMAGE, 2007) (BREF, 2007d).

POLIESTER NO SATURADO

Las resinas de poliéster no saturado son materiales termorígidos. El proveedor proporciona un líquido intermediario reactivo al cliente lo que hace a este mercado diferente del de los termoplásticos en donde se entrega el polímero ya hecho, ya sea en pellets o en su forma final. El líquido se transfiere al producto final en las instalaciones del cliente y se cura (endurece) con catalizadores o agentes de curado (CEFIC, 2003).

El poliéster no saturado (unsaturated polyester o “UP”) es el término genérico para una variedad de materiales, sintetizados principalmente por poli condensación de un anhídrido o diácido (monómero) y un diol (el reactante). Por ejemplo la reacción del glicol con ácido dicarboxílico, cuyos productos de condensación se disuelven en un monómero reactivo que usualmente es el estireno. Cuando la mezcla es curada (por el cliente o consumidor) se forma una estructura polimérica que hace rígido al material (CEFIC, 2003).

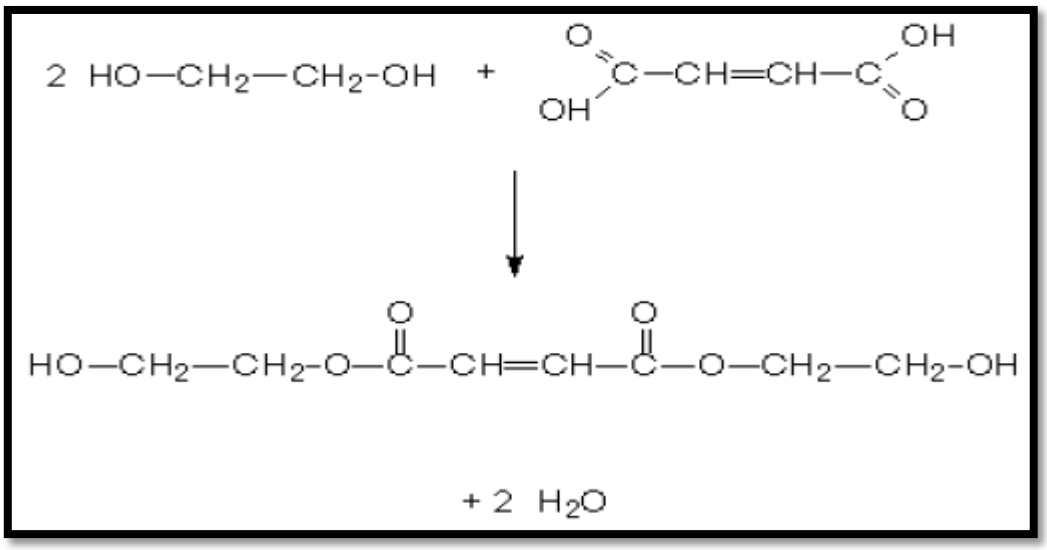


Figura 80. Reacción entre el glicol (1,2-etanodiol) y el ácido dicarboxílico más los productos de condensación. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Las propiedades de estas resinas (UP) curadas varían según el tipo particular de material para cumplir con necesidades especificas del cliente. Mediante la elección de un ácido dicarboxílico específico (saturado o no saturado) y el diol y mediante la disolución de éstos en diferentes monómeros se determinan las propiedades finales del producto como las siguientes (CEFIC, 2003):

- Resistencia al calor,
- Resistencia a la hidrólisis,
- Resistencia al impacto,
- Flexibilidad,
- Propiedades eléctricas,
- Capacidad de auto extinguirse.

Dentro del mercado de poliéster no saturado (UP), se pueden encontrar una gran variedad de formulaciones que atienden a muchas necesidades y tecnologías de conversión para convertir el material en el producto final. Además de la elección de materias primas, los procesos de síntesis difieren para obtener las propiedades y especificaciones deseadas y así lograr el desempeño del producto requerido (CEFIC, 2003).

La producción de estos materiales en el 2002 en Europa Occidental fue de 471kton, en toda Europa se reportan 43 instalaciones que la producen, los países que más plantas tienen en su territorio son el Reino Unido (8), España (6), Italia (5) y Francia (5) (CEFIC, 2003).

MATERIAS PRIMAS

Puesto que se usa una gran variedad de compuestos químicos en la síntesis y manufactura de lo que se llama genéricamente como poliéster no saturado, a continuación se da una lista de los principales utilizados en la industria de estos materiales (BREF, 2007d).

Recuadro 60. Principales materias primas usadas en la industria del poliéster, con información de (BREF, 2007d)

MONÓMEROS (GLICOLES Y ANHÍDRIDOS)	**CAS**	**REACTANTES**	**CAS**
1,1,1-Trimetilolpropano	77-99-6	2,4'/4,4' MDI	26447-40-5
2-Etilhexanol	104-76-7	**Toluen diisocianato**	**26471-62-5**
Dietilen glicol	111-46-6	Bisfenol epoxi novolaca	1321-74-0/7525-62-4
Dipropilen glicol	110-98-5	Ácido metacrílico	97-41-4
Monoetilen glicol	107-21-1	Diclopentadieno	77-73-6
Alcohol isobutílico	78-83-1	**MONÓMEROS REACTIVOS**	**CAS**
Propilen glicol	57-55-6	Divinil benceno	1321-74-0
Neopentil glicol	126-30-7	A-metil estireno	98-83-9
Ácido adípico	124-01-9	**Estireno**	**100-42-05**
Ácido fumárico	110-17-8	Dialil ftalato	131-17-9
Ácido cloréndico	115-28-6	Metil metacrilato	80-62-6
Ácido isoftálico	121-91-5	**CATALIZADORES**	**CAS**
Anhídrido maléico	108-31-6	Di butil Sn-óxido	818-08-6
Anhídrido ftálico	85-44-9	**ADITIVOS/PROMOTORES**	**CAS**
Anhídrido tetrahidroftálico	85-43-8	N,N dimetil p-toluidina	99-97-8
Anhídrido tetrabromo ftálico	632-79-1	N,N-dietilanilina	91-66-7
INTERMEDIARIO Y/O MATERIA PRIMA	**CAS**	N,N-Bis-(2 hidroxipropil)-p-toluidina	38668-48-3
Resina epoxi	25068-38-6	N,N-dimetilanilina	121-68-70
Poliéster no saturado	100-42-5	**INHIBIDORES**	**CAS**
SOLVENTES	**CAS**	P-benzoquinona	106-51-4
Orto xileno	95-47-6	2,6-di-terbutil paracresol	128-37-0
Acetona	67-64-1	Hidroquinona	123-31-9
Isododecano (2,2,4,6,6 petametilheptano)	13475-82-7	Mono-terbutil hidroquinona	1948-33-0/88-58-4
Metanol	67-56-1	4-terbutil pirocatecol	98-29-3
ADITIVOS	**CAS**	Tri-metil hidroquinona	700-13-00
Nitrato de potasio	7757-79-1		
Aerosil/sílice fumante (vapores y humos)	7631-86-9		

Monómeros

Los ácidos dicarboxilicos no saturados más usados son el anhídrido maléico y el ácido fumárico. Los ácidos dicarboxílicos saturados más usados son el anhídrido ftálico, ácido ortoftálico, ácido isoftálico y el ácido tereftálico. Los dioles mas usados son el etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol, batanodiol, hexanodiol, dipropilen glicol y el neopentil glicol. El dicloropentadieno es otro monómero importante para ciertos materiales y los esteres de vinilo, que se basan en el bisfenol A y el ácido metacrílico (BREF, 2007d).

Monómeros reactivos

Son aquellas sustancias en donde se disuelven la mayoría de los poliésteres no saturados, el más usado es el estireno, para aplicaciones especiales se usan metil metacrilato, butil acetato terciario o diali ftalato entre otros.

Endurecedores y aceleradores

Las resinas necesitan estos aditivos para curar. Los endurecedores (peróxidos) inician la coopolimerización del monómero reactivo y el poliéster o éster vinílico. Este proceso ocurre a temperatura ambienta (curado en frio) o a altas temperaturas (curado en caliente) o mediante luz. Dependiendo del mecanismo de curado, la formulación de la resina puede incluir aceleradores diversos como sales de cobalto, aminas para promover la descomposición del peróxido, o compuestos iniciadores fotosensibles (BREF, 2007d).

Inhibidores

Los poliésteres disueltos en monómeros debe de protegerse en contra de una polimerización prematura. Para este fin, sustancias como hidroquinonas o benzoquinonas se adicionan a la resina (BREF, 2007d).

Aditivos

Para lograr las propiedades deseadas y hacer más fácil el procesado del material se selecciona una combinación adecuada de resinas, fibras de refuerzo entre otros. Los tipos de aditivos más importantes son (BREF, 2007d):

- Estabilizadores UV (retrasan la aparición del color amarillento),
- Agentes de superficie para reducir la emisión de monómero no polimerizado durante el curado,
- Agentes reológicos para mejorar la tixotropía del material (el mejor y más común es la sílice),
- Agentes de espesado (como el MgO) que ayudan a darle consistencia de cuero a la resina,
- Pigmentos o colorantes,
- Agentes de auto apagado de flama,
- Agentes de volumen como el talco o silicatos para evitar la reducción de volumen durante el curado.

ASPECTOS IMPORTANTES DE SEGURIDAD

En la industria de la resina, es necesario poner especial atención a la seguridad dadas las características de las materias primas usadas. Los escenarios de riesgo más importantes son relativos a (BREF, 2007d):

- Mezclas flamables en tanques de almacenamiento o de proceso (como el estireno y el dicloropentadieno o DCPD),
- Explosiones de polvos de materias primas (anhídridos sólidos, ácidos, bisfenol A, algunos inhibidores),
- Reacciones de descomposición o de polimerización súbita de las materias primas y mezclas de reactivos,
- Riesgo de contacto con los ojos, piel o inhalación de compuestos tóxicos, intermediarios o productos finales,
- Manejo de corrientes de presión (vapor) aunque las usadas en el proceso son bajas.

MANUFACTURA DE POLIÉSTERES NO SATURADOS

La producción de estas resinas es hecha en plantas de producción integradas en grandes complejos o en plantas aisladas. En algunos casos, estos materiales se producen en plantas multipropósito donde otras resinas, como las de alquilo o de poliéster saturado también se elaboran. Las demandas del mercado obligan a los productores a producir una gran variedad de productos con base en diferentes materias primas y procesos (o condiciones de proceso en algunos casos) para cumplir con diferentes especificaciones. El volumen de los pedidos y demanda de empaque (ambos cambiantes) agregan complejidad a la instalación productora (BREF, 2007d).

Típicamente, una planta productora de resinas consiste básicamente en una serie de reactores por lote, de 10 a 50m^3. Dependiendo mucho de la especialización de la planta, se pueden llegar a producir de 100 a 200 productos diferentes basados en 100 a 150 materias primas diferentes. La entrega en masa respecto a la hecha mediante tambores puede variar con el volumen desplazado, que puede ser desde menos de una tonelada hasta cargas de varios carros tanque. La siguiente figura muestra un diagrama de flujo y arreglo de una planta típica de producción de resinas de poliéster (BREF, 2007d).

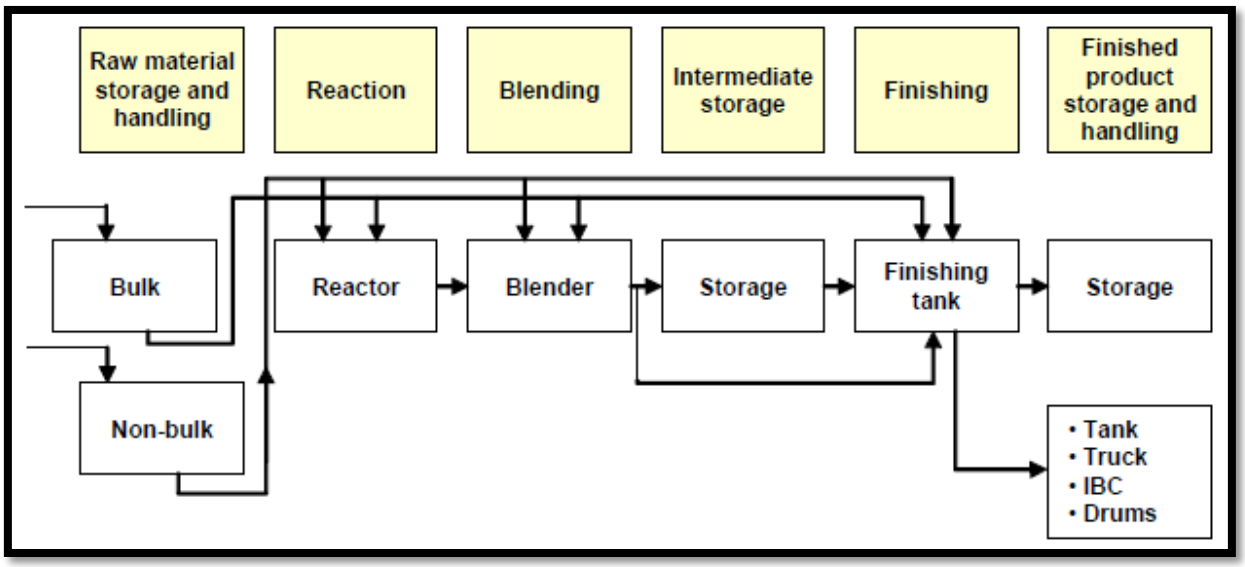


Figura 81. Diagrama de flujo del proceso de producción de resinas de poliéster, estas plantas generan una gran variedad de productos a partir de muchas materias primas. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Almacenamiento

Las materias primas principales normalmente se guardan en tanques o silos y son transferidas automáticamente a los recipientes de proceso al tiempo que son medidas. Otras materias primas se guardan en bolsas, supersacos, tambores, o recipientes intermedios en zonas de almacenamiento o bodegas. Algunas materias primas requieren de instalaciones especiales (como los peróxidos) para reducir el riesgo que implican (BREF, 2007d).

Antes de usarse en el proceso, algunas materias primas necesitan ser fundidas y precalentadas en hornos. Algunas instalaciones tienen silos de calentamiento para mantener a esas materias primas líquidas y listas para usarse, evitando la generación de polvos en el área de almacenamiento (BREF, 2007d).

Poli condensación

El proceso de poli condensación se lleva a cabo en un reactor por lotes de entre 15 a 50m^3, con perfiles de precalentamiento, enfriamiento y presión o vacío predeterminados, durante la reacción se genera agua y se remueve para llevarla a una torre de destilación que la separa como “agua de reacción” con la posibilidad de recuperar energía. Ésta se colecta en el condensador para tratarla antes de desecharla, algunas plantas la recuperan para uso interno. El uso de distintas materias primas y de tecnologías diversas influye en la composición de la corriente rica en agua (BREF, 2007d).

Después de que el producto adquiere las propiedades buscadas (viscosidad, funcionalidad etc.) se enfría y mezcla con el monómero reactivo. Esta etapa es hecha

en tanques de dilución equipados con agitadores. La resina base se hace directamente o después de una etapa de de almacenamiento, el final de la formulación (agregar otros aditivos) se realiza en tanques de afinado de producto (BREF, 2007d).

Dependiendo del arreglo de la planta, será la localización de las instalaciones de almacenamiento final e/o intermedio, cuando es necesario, el producto se filtra antes de guardarlo para prevenir problemas futuros y/o para cumplir con las especificaciones. Los filtros usados pueden ser de “auto limpiado” o desechables (BREF, 2007d).

El proceso descrito anteriormente es general, para hacer productos específicos se observarán ciertos cambios y diferencias dependiendo de la química del proceso. Algunos de los principales tipos de poliésteres, según su química, son (BREF, 2007d):

- Resinas de poliéster orto e isoftálico,
- Resinas de poliéster no saturado basadas en el dicloropentadieno (DCPD),
- Resinas de poliéster de vinil éster.

Consumos

El consumo por tonelada de producto es el siguiente: para energía va de 3.5 a 5GJ/ton, los valores más altos corresponden a plantas no integradas. El consumo de agua corresponde de 1 a 5m^3 para plantas con buenas prácticas de operación, en aquellas en las que no se observan éstas se llega a consumir hasta 13m^3. Las proporciones de cada materia prima usada varían mucho para cada producto fabricado y normalmente la formulación de ellos es información reservada. Algunas plantas usan nitrógeno para el inertizado y remoción de agua, el consumo es de 30 a 60Nm^3 (BREF, 2007d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE POLIÉSTERES NO SATURADOS

Las fuentes de impacto ambiental y de emisión de contaminantes ubicados en este tipo de plantas productoras son los siguientes (BREF, 2007d):

- Fugas y pérdida de contención de materiales peligrosos, productos intermedios y terminados de sistemas cerrados y contenedores secundarios,
- Agua de desecho, contaminada con químicos diversos (requiere de tratamiento interno o externo),
- Gases de desecho (requieren de tratamiento),
- Emisiones fugitivas de hidrocarburos (sellos, válvulas, empaques, juntas),
- Agua de desecho proveniente del lavado de equipos y enjuague (requiere tratamiento),
- Desechos sólidos y su tratamiento. Una cierta cantidad de los productos no cumplen con las especificaciones y no son adecuados para ser aplicados o

usados de alguna forma; la mayor parte de estos productos son reciclados al proceso, sin embargo, una porción de éstos se quedan como residuos peligrosos junto con cartuchos de filtrado, material de empaque, muestras,

- Energía consumida, la que depende del tipo particular de producto y la escala de la operación (tamaño de las unidades de producción y de la planta o complejo en donde éstas se encuentran). La principal energía consumida es térmica usada para el acondicionamiento de las materias primas y para las unidades de operación (calentamiento, enfriamiento, destilación etc.) y si es el caso, para el tratamiento del efluente de agua de desecho (principalmente de la reacción química). En menor proporción se necesita para mover bombas, agitadores, motores, compresores entre otros. Algunos procesos usan energía eléctrica para sus operaciones, otras requieren de equipos de calentamiento que utilizan combustibles fósiles, generando gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado.

Emisiones al aire

El siguiente recuadro muestra las principales emisiones al aire generadas en esta industria.

Recuadro 61. Principales emisiones a la atmósfera generadas en la industria del poliéster no saturado. Con información de (BREF, 2007d)

Emisión	Unidad	Plantas con buenas prácticas		Sin BPs	Notas
		Valor mínimo	Valor máximo	Valor máximo	
COVs	g/ton	40	100	1000	Incluye emisiones fugitivas
CO	g/ton		50	120	Dependen del combustible usado.
CO_2	kg/ton	50	150	180	
NOx	g/ton	60	150	250	
SO_2	g/ton	0	100	100	
SST	g/ton	5	30	40	Proceso de secado, mezclado, manejo de sólidos principalmente

Emisiones al agua

El volumen de agua de desecho va de uno a 13m^3 por tonelada de producto con una DQO de hasta 140g/ton de producto (después de la PTAR, plantas sin buenas prácticas de operación). Las descargas al medio ambiente de las plantas Europeas con buenas prácticas de operación reportan cumplir con las especificaciones y regulaciones ambientales locales que son notablemente menores al valor anterior dado (BREF, 2007d).

Residuos sólidos

Se generan de 0 a 13kg de desechos no peligrosos por tonelada de producto y de 7 a 20kg de residuos peligrosos por tonelada de producto (material separados de

rutina, sin contar con aquel generado por situaciones especiales. Los valores bajos corresponden a plantas con buenas prácticas de operación) (BREF, 2007d).

MANUFACTURA DE PRODUCTOS DE ESPUMAS DE POLIURETANO EXPANDIBLE

Los poliuretanos son un tipo particular de polímeros que se engloban en los poliésteres, se prepararan actualmente haciendo reaccionar un diisocianato con un diol, formando múltiples grupos carbamato ($R^1R^2NCOOR^3$) por lo que se consideran químicamente como derivados del ácido carbámico (NH_2COOH) con hasta 3 sustituyentes, 2 unidos al nitrógeno y uno al grupo hidroxi (igual que en los esteres). El toluen diisocianato ampliamente usado en la síntesis de estos materiales (BREF, 2007d).

Dependiendo de los alcoholes seleccionados, se pueden obtener materiales flexibles o rígidos. Por ejemplo los materiales flexibles se obtienen con dietilen glicol, trietilen glicol, polietilen glicol (4 o más). Materiales rígidos se obtienen se utilizando trioles obtenidos a partir del glicerol y el óxido de propileno, también se usa el óxido de etileno para algunas aplicaciones (BREF, 2007d).

Las aplicaciones más importantes de los poliuretanos flexibles son en la industria del transporte y en la de muebles. Actualmente muchos de los colchones para dormitorio y para armar otros muebles de casa habitación se hacen con estos materiales. La industria automotriz consume también una cantidad considerable de poliuretanos flexibles en el acolchamiento y relleno de las unidades producidas.

Actualmente las defensas de los automóviles se hacen de poliuretanos elastoméricos moldeados ya que permiten una disminución considerable del peso de esta parte. La industria química hace para la automotriz esta y otras partes (volantes, tableros etc.) de estos materiales mediante una técnica conocida como RIM (Reaction Injection Molding). Los poliuretanos elastoméricos son materiales que resisten la abrasión, el ataque químico, la presencia de aceites y tienen buenas propiedades mecánicas. Otros usos incluyen la fabricación de bases para alfombras, fibras textiles, fibras industriales, recubrimientos diversos, calzado, empaque, embalaje y partes de aparatos domésticos.

Los poliuretanos rígidos se usan en la industria de la construcción y como aislantes térmicos en instalaciones industriales y en sistemas de refrigeración y congeladores domésticos.

Las espumas de poliuretano son materiales comunes hoy en día, como en muchos casos, la aplicación final del polímero determina la forma de sintetizarlo y de procesarlo. Estos materiales se sintetizan partiendo de polioles con bajo contenido de grupos hidroxilo y con isocianatos con bajo contenido del grupo funcional isocianato más otros insumos agregados como agentes de soplado. Es común el uso de agua en una cantidad determinada para lograr este efecto. Para formar la espuma los dos reactivos se mezclan en una máquina llamada espumadora.

En la espumadora, los monómeros (el diisocianato y el glicol) se mezclan, produciéndose una serie de reacciones químicas en las que el paquete de catalizadores favorecen las que se desean, en este caso, la formación de cadenas poliméricas con grupos carbamato. El calor de reacción eleva la temperatura de la mezcla a 100ºC aproximadamente, lo que hace que el agente de soplado en solución pase a la fase gaseosa y se expanda la mezcla y formando pequeñas celdas con el material polimerizado. Si es el caso del uso de agua, ésta reacciona con el isosocianato y genera CO_2 (por eso debe de ser una cantidad medida) (Ashida, 2007).

Normalmente a la mezcla se le adicionan CFC para darle a la estructura una mayor estabilidad dimensional y retardantes de flama (compuestos bromados entre otros) para hacer a la pieza de espuma de poliuretano más segura. Otros agentes de soplado usados son HCFC como el 141b, 22, R-141B, el R-245FA, el ciclopentano y en ocasiones HFCs y CO_2 adicional. Anteriormente se usaban el CFC-11 (o freón 11 o R-11) y otros compuestos organoclorados que actualmente están prohibidos por su efecto nocivo en la capa de ozono (Ashida, 2007).

Una vez que se hace la expansión del material dentro del molde que da la forma de la pieza final, se deja un tiempo más para que las reacciones terminen y la superficie exterior de la pieza se defina y deje de ser pegajosa. La conformación de las celdas formadas, el tipo particular de reactivos usados (el diisocianato y el glicol) y los insumos adicionados son las variables de las que depende en gran medida las propiedades finales del material.

Una vez que la pieza ha sido formada, puede proseguir el proceso productivo, en ocasiones este involucra una etapa de corte para formar placas o segmentos más cortos, otras veces simplemente se deja enfriar y se lleva al almacén, esto ocurre con piezas con figuras o formas específicas.

Las mezclas de diisocianato/poliol deben de ser estequiométricamente balanceadas, normalmente se usa un exceso del 10% sobre la cantidad estequiométrica requerida como medida de garantía de calidad y seguridad, una mezcla con una mayor cantidad del poliol genera materiales muy blandos e inestables mientras que el exceso en la proporción del isocianato produce espumas ureicas (PIR) que en sí son otro tipo de materiales.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE PRODUCTOS DE ESPUMAS DE POLIURETANO EXPANDIBLE

El principal impacto ambiental de la fabricación de estos artículos es la liberación de CO_2 proveniente de la expansión y COVs compuestos por los agentes de soplado como ciclopentano o fluorocarbonos, HCFC (como el 141b y el 22), CFC, materias primas (como el toluen diisocianato) y otros insumos (como los retardantes de flama que incluyen bifenilos polibromados, difenil éteres polibromados, bisfenoles polibromados entre otros). Adicionalmente puede haber restos de material en los moldes que se sacan durante el mantenimiento.

Un detalle importante es que estos materiales pueden producir homos negros y HCN cuando se descomponen térmicamente por la presencia del grupo carbamato, la generación de HCN se relaciona con la temperatura de descomposición ya que en principio favorece la formación de este grupo pero a temperaturas mayores, el HCN se oxida. Diversos materiales producen distintas cantidades de estos contaminantes cuando se queman. La combustión en presencia de atmosfera de nitrógeno genera mucho menos HCN que en presencia de aire. Por ejemplo, la combustión de una espuma rígida de poliuretano genera 11.5mg de HCN por g de espuma en aire mientras que en atmósfera de nitrógeno genera 0.23g/mg, una espuma flexible genera 0.5g/mg en nitrógeno mientras que en aire genera 0.45mg/g (Ashida, 2007).

POLIÉSTER (PET para FIBRAS)

El material denominado poliéster es el término genérico para una variedad de materiales, sintetizados principalmente por poli condensación de un anhídrido o diácido (monómero) y un diol (el reactante). El polímero formado por la reacción entre el ácido tereftálico con diferentes glicoles como el butano diol, propilen glicol es uno de los más usados para generar fibras que en el mercado se denominan genéricamente como poliéster. La reacción básica entre el etilen glicol y el ácido tereftálico se muestra en la figura siguiente (BREF, 2007d):

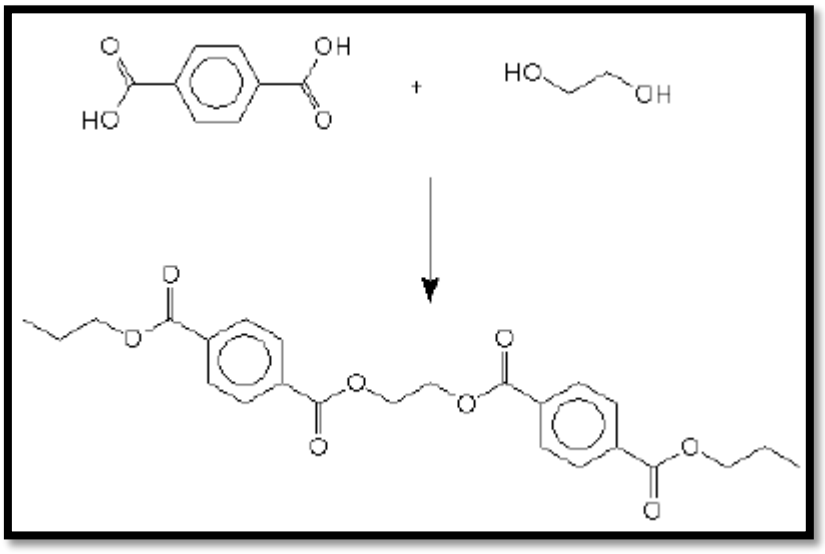


Figura 82. Reacción entre el ácido tereftálico (TPA) y el etilen glicol (EG). Que sirve de base para generar el polietilen tereftalato. Material que actualmente tiene muchas aplicaciones, una de las más importantes es para hacer fibras sintéticas que comercialmente se conocen como poliéster. Arte tomado de (BREF, 2007d)

MANUFACTURA DE PET

Para sintetizar el polímero crudo se emplean en el mundo las siguientes tecnologías que son la base del proceso de síntesis del polímero crudo (BREF, 2007d):

- Polimerización continua basada en el ácido dimetil tereftálico (DMT),
- Polimerización continua basada en el ácido tereftálico (TPA),

- Polimerización por lotes basada en el DMT.

Una vez sintetizado químicamente, existen otras etapas que sirven para incrementar el peso molecular del material. Éstas se aplican, de ser necesario, para lograr el producto deseado y son (BREF, 2007d):

- Pos condensación en continuo en estado sólido,
- Pos condensación por lotes en estado sólido.

Finalmente, para lograr la transformación del polímero crudo en un producto terminado, que frecuentemente sirve para elaborar otros productos, se cuenta con las siguientes etapas. En una planta de producción puede estar presente solo una, dos o las 3 y son (BREF, 2007d):

- Producción de hojuelas o gránulos de polímero,
- Producción de fibras en medidas (longitud y diámetro),
- Producción de hilos secundarios.

Polimerización continua basada en el ácido dimetil tereftálico (DMT)

La reacción inicial de este tipo de proceso basado en el DMT, intercambia un grupo de éster metílico por uno de etilen glicol formando metanol. Esta reacción empieza a temperaturas cercanas a 160ºC. Típicamente la relación molar usada de EG/DMT es de 3.8/1. Para poder llevar a cabo se usa un catalizador basado en el manganeso que termina como parte del proceso (BREF, 2007d).

Químicamente, poco más de dos moles de etilen glicol (EG) se necesitan por cada mol de DMT. A menos que ambos esteres metílicos de DMT participen en el intercambio esteárico, no será posible formar el polietil tereftalato (PET) con un adecuado peso molecular. Los grupos éster metílicos que no reaccionan actúan como terminadores de cadena y limitan el crecimiento de ésta. El éster de EG a partir del ácido tefertálico (TPA), producido mediante esta reacción es el bihidroxietilen tereftalato (BHET) (BREF, 2007d).

Cuando se produce suficiente de este intermediario, el exceso de EG se remueve mediante destilación a presión atmosférica entre 235 a 250ºC. Un compuesto de fósforo, como el ácido polifosfórico se usa como estabilizador durante esta etapa. Antes de que la polimerización continúe, se tiene que desactivar el catalizador. Si no se hace esto, no solo continuará la reacción de polimerización, sino que habrá reacciones secundarias que hacen que el material luzca amarillento y que tenga una pobre estabilidad térmica (BREF, 2007d).

El polímero se produce por reacciones de policondensación en donde el exceso de EG es removido. La temperatura de trabajo es de 285 a 300ºC con una presión de vacío de 1 a 2 torr (presión absoluta). Para catalizar la formación del polímero, se usan compuestos de antimonio como el trióxido, trigliconato o triacetato,

actualmente ya hay disponibles compuestos sin antimonio. El exceso de EG es removido mediante vacío, lo que contribuye a aumentar el peso molecular (BREF, 2007d).

El peso molecular del polímero se mide a partir de la viscosidad de la solución (SV por sus siglas en inglés) o de la viscosidad intrínseca del material (IV por sus siglas en inglés). El polímero amorfo tiene una IV de 0.64 (correspondiente a una SV de 835). El polímero fundido está listo para ser procesado, ya sea ser extrudido, enfriando y cortado en hojuelas o gránulos o convertido en fibras (el proceso de elaboración de fibras se ve con más detalle posteriormente). La figura siguiente muestra (BREF, 2007d).

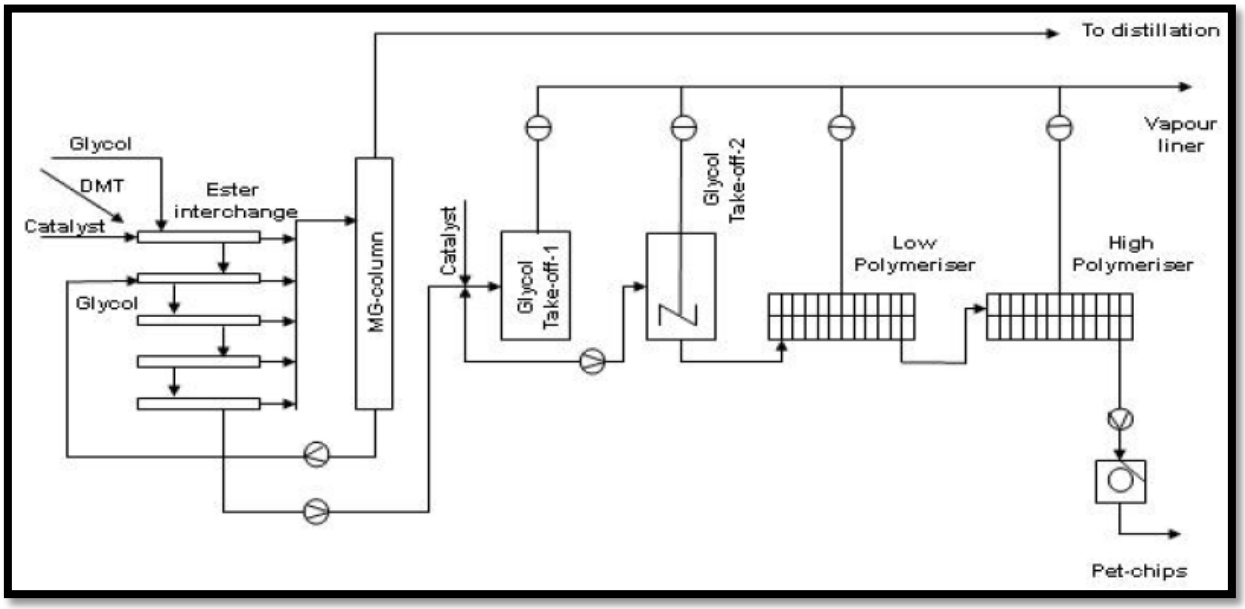


Figura 83. Proceso de polimerización continua basada en el DMT. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Polimerización continua basada en el ácido dimetil tereftálico (DMT)

El proceso para producir PET a partir del ácido tereftálico y EG es simple comparado con otros, se integra con las siguientes etapas de proceso (BREF, 2007d).

- Mezclado de TPA con EG,
- Pre policondensación,
- Policondensación,
- Extrusión, enfriamiento y cortado, o formación del filamento primario.

Para el caso de la síntesis de PET para empaque de alimentos, se sigue el mismo proceso con la adición de dietilen glicol y ácido isoftálico como materias primas. La siguiente figura muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso descrito.

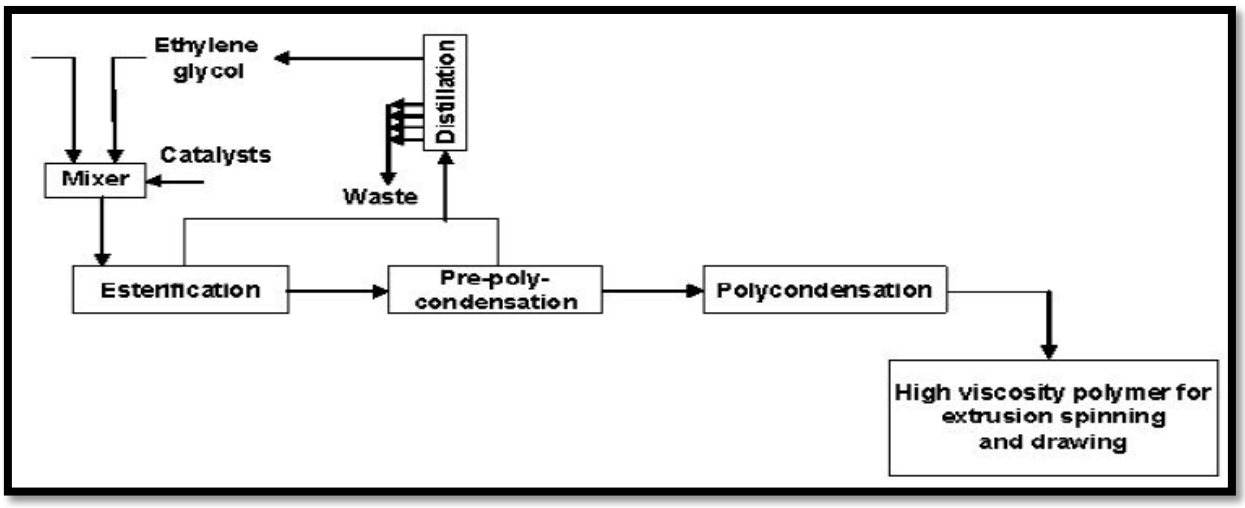


Figura 84. Proceso de polimerización continua basada en el TPA. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Pos condensación en continuo en estado sólido

El PET amorfo, de baja viscosidad se cristaliza hasta el 40% aproximadamente, con ello se consigue reducir su tendencia a pegarse. Además de la cristalización, el contenido de agua y de acetaldehído se reduce también. Para lograr la cristalización existen varias configuraciones posibles.

- Lecho de pulsos.
- Lecho fluidizado.
- Reactor de tubo flujo agitado a contracorriente.

Para todos los casos, las temperaturas van de 120 a 170ºC. La fase gaseosa (nitrógeno o aire) se usa como medio de calentamiento y para remover el agua, acetaldehído y polvos de polímero (BREF, 2007d).

En la siguiente etapa, el producto se calienta hasta la temperatura deseada para lograr la polimerización en estado sólido (215 a 240ºC) comúnmente con una corriente grande de nitrógeno a contracorriente (BREF, 2007d).

Luego, los gránulos de polímero, salen de la zona de reacción. Una corriente de nitrógeno elimina los productos de reacción, agua y glicol, de ellos, para mantener la fuerza impulsora de la reacción. El reactor se diseña para funcionar como de flujo tapón o PFR, aislado activamente mediante una chaqueta con aceite de calentamiento para obtener una distribución de tiempos de residencia lo más estrecha posible y tener igual distribución de temperatura a lo largo de la sección transversal. Se controla el flujo y temperatura del material para influir adecuadamente en su viscosidad (grado de polimerización). Para la producción de PET para empacar alimentos, en este caso, no es necesario un aislamiento activo ya que la temperatura homogénea se mantiene mediante el proceso de cristalización (BREF, 2007d).

El nitrógeno usado en el reactor y zona de calentamiento se recicla. Antes de entrar por la parte baja del reactor, se hace pasar por un sistema de limpieza. En éste, los polvos de polímero, oligómeros, COVs, oxigeno y agua son removidos ya que tienen un efecto negativo en el desempeño del reactor (BREF, 2007d). Las etapas del sistema de limpieza son:

- Filtración electrostática,
- Oxidación catalítica,
- Hidrogenación catalítica,
- Secado.

Cuando el material deja el reactor de polimerización en estado sólido (SSP por sus siglas en inglés), es enfriado y guardado en silos con atmósfera de nitrógeno seco ya que es muy higroscópico y la presencia de pequeñas cantidades de agua pueden afectar el grado de polimerización durante los procesos subsecuentes a altas temperaturas. La siguiente figura muestra un diagrama de flujo de proceso simplificado del proceso antes descrito (BREF, 2007d).

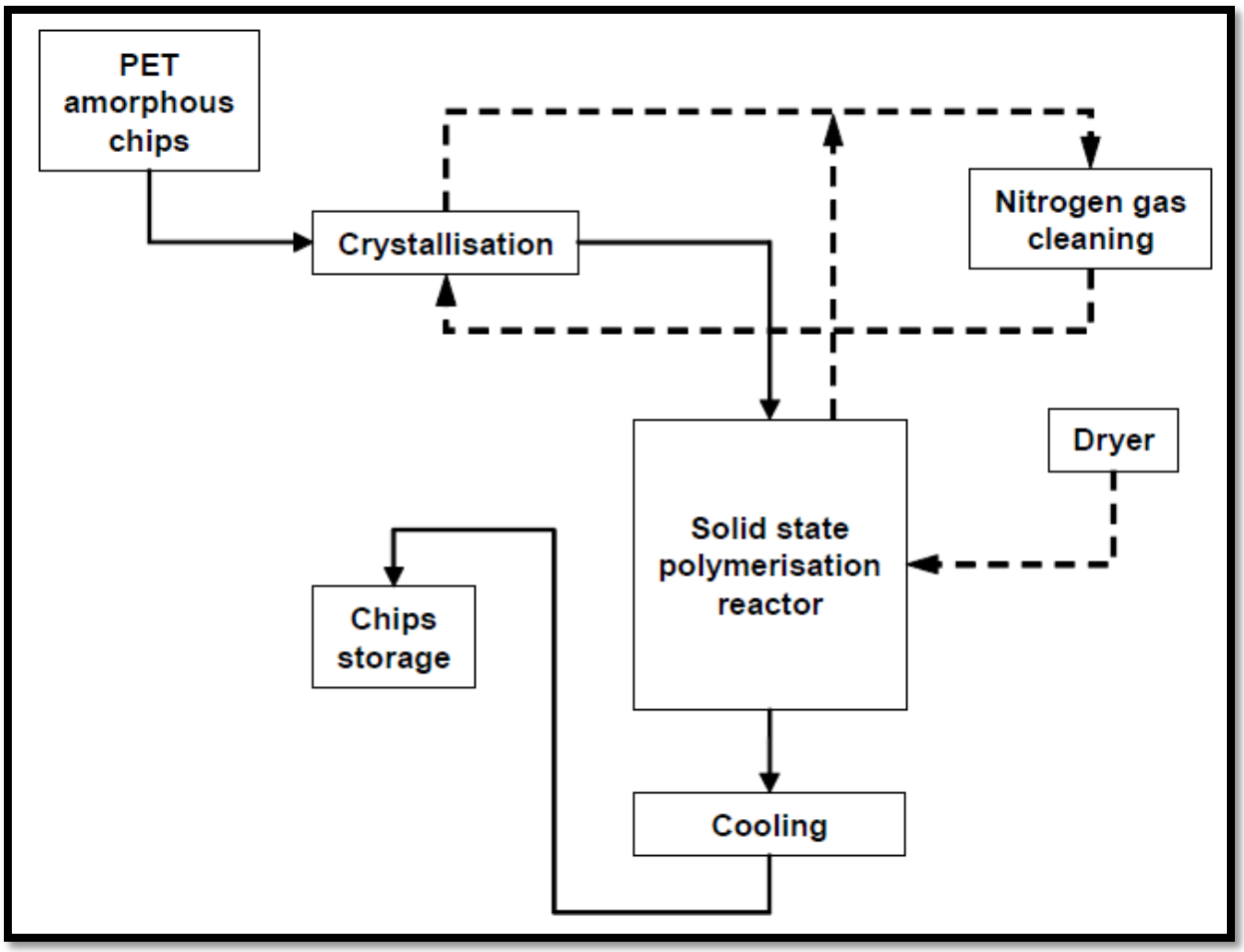


Figura 85. Diagrama de flujo de proceso simplificado de la polimerización continua en estado sólido d PET. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Pos condensación en estado sólido por lotes

El reactor se alimenta con el polímero amorfo y de baja viscosidad. Este equipo empieza a rotar y a calentarse hasta 120 a 170ºC, manteniendo al material el tiempo suficiente para permitir que se vuelva semicristalino y seco. Cuando los gránulos llegan a esta condición tienden a aglutinarse, si están por encima de su temperatura de transición vítrea (TG) esta tendencia se reduce mucho. Como alternativa, algunas empresas llevan a cabo la cristalización en una etapa anterior al reactor (BREF, 2007d).

Cuando el grado de cristalización alcanza el valor predeterminado, la temperatura se incrementa gradualmente para favorecer la reacción de polimerización. El reactor se calienta con aceite térmico en un sistema que puede tener varias configuraciones, como por ejemplo, el de calentamiento central operado con gas natural o combustóleo, que distribuye aceite para varios reactores o de calentamiento individual (con vapor o energía eléctrica) (BREF, 2007d).

La temperatura del producto y de las paredes del reactor, tienen que mantenerse cerca de 20ºC por debajo del punto de fusión del poliéster para evitar que se aglutine y se pegue. Los productos de reacción, glicol y agua, son removidos en forma continua del equipo para mantener el avance de la reacción de polimerización. Por lo tanto, el reactor se equipa con un sistema de vacío, que reduce la presión dentro del reactor a menos de 5mbar. Los sistemas de vacio usados son basados en eyectores de vapor, en posible combinación con bombas de eliminación de agua o en bombas secas de vacío (BREF, 2007d).

Además del sistema de vacío, en algunos casos se inyecta nitrógeno al reactor para ayudar a la reducción de presiones parciales de los productos. Algo del acetaldehído se libera de los gránulos del material durante la cristalización y la polimerización en estado sólido (BREF, 2007d).

Cuando el grado de polimerización ha alcanzado el valor predeterminado, el reactor es enfriado y presurizado con nitrógeno antes de descargar el producto a un silo. El almacenamiento normalmente se hace con atmósfera de nitrógeno seco ya que el material es muy higroscópico y la presencia de pequeñas cantidades de agua puede afectar el grado de polimerización durante los procesos subsecuentes a altas temperaturas. La siguiente figura muestra un diagrama de flujo de proceso simplificado (BREF, 2007d).

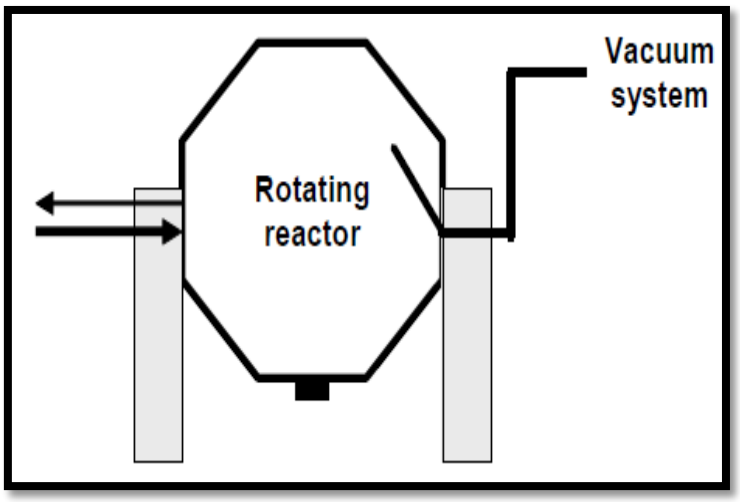


Figura 86. Diagrama de flujo de proceso de la polimerización en estado sólido por lotes del PET. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Policondensación por lotes basada en el DMT (DMT-BPU)

La síntesis de PET mediante el proceso DMT-BPU tiene dos etapas de reacción que son:

- Intercambio esteárico,
- Policondensación.

Para empezar el proceso de intercambio esteárico, el DMT (dimetil tereftalato) con un exceso de EG (etilen glicol) se alimenta al reactor primario. Despues de añadir el catalizador e incrementar la temperatura hasta 150 a 200ºC la reacción empieza, reemplazando grupos metilo por EG. El metanol formado se condensa y guarda en tanques especiales para luego reusarlo para limpieza o se envía al proveedor de DMT. El exceso de EG es evaporado a temperaturas de 200 a 260ºC, condensado y destilado para purificarlo y luego almacenado para reciclarlo al proceso (BREF, 2007d).

Después de que se alcanza la temperatura final del proceso que depende del tipo de PET a elaborar (grado técnico o textil por ejemplo), se adiciona el catalizador para la policondensación (BREF, 2007d).

El producto del reactor primario o de intercambio esteárico se transfiere a una autoclave para llevar a cabo la policondensación, que se hace incrementando la temperatura de 260 a 310ºC (típicamente) y generando vacío (menos de 5mbar, usando eyectores, bombas etc.) El MEG desplazado es evaporado, condensado y destilado para luego reciclarse al proceso. La policondensación termina cuando se alcanza la viscosidad intrínseca del producto. La autoclave se presuriza con nitrógeno, se lava y enfría con agua des ionizada (para algunos grados el agua desmineralizada es suficiente), se corta, seca y tamiza. Las hojuelas o gránulos de PET se almacenan en silos antes de continuar procesándolos. La figura siguiente muestra un resumen del proceso antes descrito (BREF, 2007d).

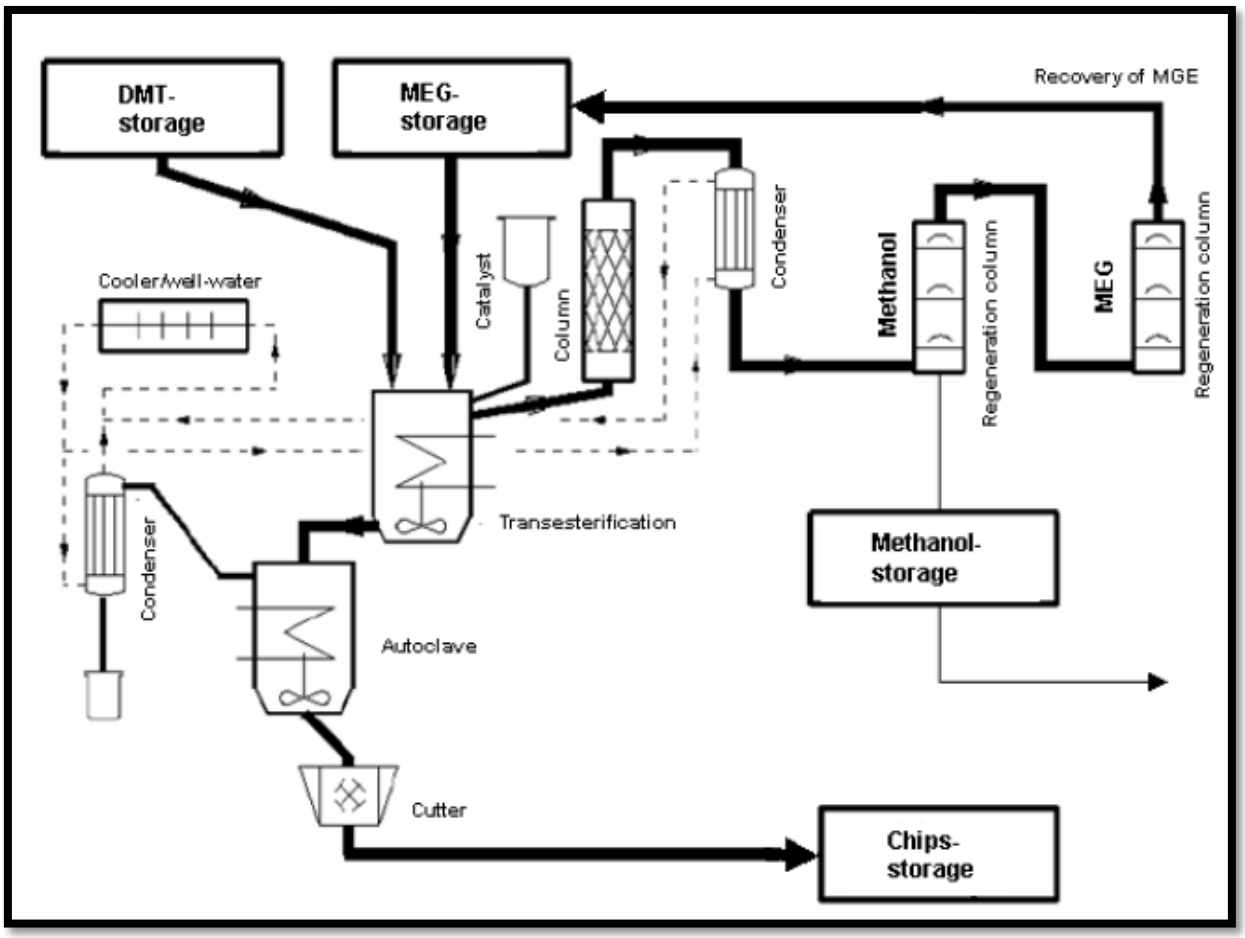


Figura 87. Diagrama de proceso simplificado del proceso DMT-BPU para hacer PET de distintos grados. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Producción de hojuelas de extrusión

El PET crudo, almacenado en silos, proveniente de alguno(s) de los procesos anteriores, se pesan y se transporta neumáticamente a un cristalizador para evitar la aglomeración que se lleva a cabo entre 150 a 200ºC en lechos agitados. (en algunos casos este paso no es necesario). Posteriormente el material se pasa a un secador que trabaja con aire deshumidificado a 150 a 200ºC (igual, en algunos casos este paso no es necesario). El material finalmente se entrega al extrusor en donde se funde y luego se extrude, ya sea para formar pellets, hojuelas o gránulos de material y venderse, para moldearse directamente y formar algún producto (poco común) o para entregarse a la planta de elaboración de fibras. En la siguiente figura se ve lo antes descrito. (Ya se puede considerar el inicio de la planta de fibras de ser el caso) (BREF, 2007d).

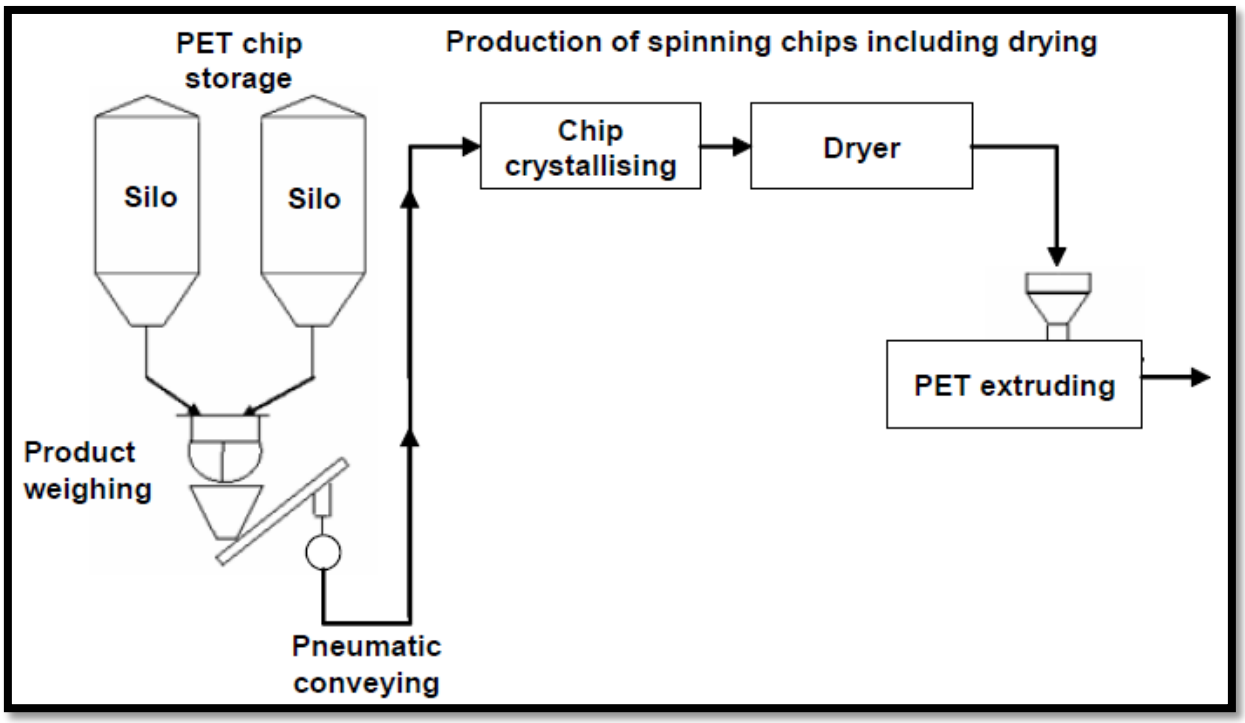


Figura 88. Diagrama de proceso simplificado del proceso de extrusión de PET, para formar hojuelas y/o gránulos de material, listo para venderse o embarcarse a plantas que lo transforman en artículos de uso final o para iniciar la manufactura de fibras sintéticas, en cuyo caso, esta etapa se puede considerar el inicio de la planta de fibras. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Estos procesos sirven para hacer los grados de PET mas tradicionales y de mayor uso, los materiales modificados como los copolímeros, mezclas de varios polímeros (u otros tipos de materiales) en un composito entre otros se pueden hacer con modificaciones a los procesos descritos o en unidades adicionales que no se tratan aquí por su bajo nivel de producción en comparación con los aquí presentados y por la abundancia de procesos que tendrían que describirse (BREF, 2007d).

Puesto que se hacen varios tipos de fibras sintéticas (poliamidas, poliésteres, poliolefinas, poliacrilatos entre otros), este proceso se ve con detalle más adelante junto con las otras fibras sintéticas.

CONSUMOS DE LA MANUFACTURA DE PET

La cantidad de materias primas de los procesos antes vistos se resumen en el siguiente recuadro.

Recuadro 62. Consumos de los procesos basados en DMT, TPA continuos y DMT-BPU. Con información de (BREF, 2007d)

Consumo	Proceso con DMT	Proceso con TPA	DMT-BPU	Pos condensación continua	Pos condensación por lotes
Energía total (MJ)	2513 a 7410	2087 a 4500 (hasta 18500 para	5100 a 11942	903 a 949	2130 a 2379

Consumo	Proceso con DMT	Proceso con TPA	DMT-BPU	Pos condensación continua	Pos condensación por lotes
		PET para alimentos y bebidas)			
Agua (m3)	0.1 a 2.15	0.4 a 10	7.5 a 122	0.2 a 15	0.9 a 1.00
DMT o TPA (ton)	1.02	0.825 a 0.870	1.01 a 1.04	No aplica	No aplica
EG (ton)	0.35 a 0.38	0.32 a 0.355	0.338 a 0.380	No aplica	No aplica
Catalizador (g)	589 a 1150	270 a 615	332 a 1323	No aplica	No aplica
Estabilizador	70 a 140	0 a 100	40 a 150	No aplica	No aplica

Nota: Las unidades son por tonelada de producto obtenido.

El consumo de energía depende de la capacidad de producción de la planta. El diseño del reactor y la concentración del catalizador. Consumos más altos de catalizador disminuyen el consumo de energía (BREF, 2007d).

La energía utilizada para hacer la extrusión del polímero es de 154 a 843MJ/ton de producto, mientras que el consumo de agua es de 0.1 a 8.5m^3 Por tonelada de producto. Para el caso de la manufactura de fibras, las emisiones de contaminantes medidas pueden incluir esta etapa (sustituir estos últimos valores o complementarlos con etapas posteriores de dicho proceso). (BREF, 2007d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE PET

Notas

Emisiones a la atmósfera

Las principales emisiones de la síntesis del PET crudo son los COVs de subproductos de reacción, materias primas (acetaldehído, metanol etc.) y medios de calentamiento (de haberlos), como el aceite térmico. Una fuente de emisión importante es la torre de enfriamiento del agua usada para intercambio de calor (enfriar), la emisión en concreto depende de varios factores como la concentración de etilen glicol y los vientos (velocidad, frecuencia etc.). La concentración de etilen glicol depende del diseño y funcionamiento de los reactores y del uso y funcionamiento de condensadores de rociado (no se consideran dentro del control de emisiones aunque sea uno de sus efectos), del flujo de agua de enfriamiento. Otros aspectos que afectan son el flujo de agua de enfriamiento y si esta agua es dedicada solo a la planta de PET o se comparte con otras plantas del complejo (USEPA, 1991a).

Si se usan calentadores para calentar el aceite térmico se generan gases de combustión cuya especiación depende principalmente por el tipo de combustible utilizado. Muchas veces, se usa vapor que se genera como servicio, no solo para esta planta sino para todas las que incluyen al complejo químico en el que se encuentra la planta de PET. En algunos casos, la planta de PET no está integrada y ella misma genera sus propios servicios.

Emisiones al agua

Las descargas de agua incluyen las purgas del sistema de agua de enfriamiento y del agua de proceso retirada, estas corrientes incluyen materia orgánica de la misma naturaleza que las materias primas e insumos usados, subproductos de reacción (el agua es uno de ellos), otros aditivos y algo de material polimerizado. Toda esta materia orgánica se mide como demanda química de oxígeno (DQO, puede incluir acetaldehído). Parte de los contaminantes presentes en el agua de enfriamiento se emiten como COVs en la torre de enfriamiento. Esta puede ser la mayor fuente de COVs, los contaminantes entran a esta corriente (de agua) a partir de las pequeñas fugas de los intercambiadores de calor usados (BREF, 2007d).

Residuos sólidos

Se generan 3 tipos, el polímero de desecho que es material que no cumple especificaciones, otros residuos no peligrosos de orígenes diversos y residuos peligrosos provenientes de restos de materias primas, aditivos y producto intermedio (BREF, 2007d).

Niveles de emisión reportados

Las emisiones a la atmósfera reportadas en los documentos de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea para el sector industrial de la manufactura de polímeros son los siguientes (BREF, 2007d).

Recuadro 63. Emisiones generadas durante la manufactura de PET a partir de los principales procesos industriales en operación hoy en día. Con información de (BREF, 2007d)

Consumo	Proceso con DMT	Proceso con TPA	DMT-BPU	Pos condensación continua	Pos condensación por lotes
Emisiones al aire (COVs)					
Metanol (g)	Hasta 73		50.7 a 300		
Acetaldehído (g)	Hasta 60	Hasta 60	28.5 a 1750		Hasta 64
Etilen glicol (g)	Hasta 10	Hasta 10	8.8 a 73		
Aceite térmico (g)	50 a 90		80 a 110		Hasta 56
COVs totales (g) (incluyen los anteriores)	De 70 a 800 (de 70 a 120 usando oxidación térmica)	Hasta 1200 (hasta 5 usando oxidación catalítica)	32.5 a 2160		Hasta 120
Emisiones al agua					
DQO (g)	8000 a 16000	2000 a 16000	3000 a 5210	Hasta 663	Hasta 1300
Residuos sólidos					
Polímero de desecho (g)	400 a 5556	140 a 18000	Hasta 6000	Hasta 667	0 a 1430
Otros residuos no peligrosos (g)	10700 a 16000	2000 a 5000	12400 a 25000	0	0
Residuos peligrosos (g)	Hasta 0.45	Hasta 0.45	Hasta 800	0	Hasta 120
Ruido					
En los límites de planta (dB)	Hasta 66	Hasta 68	Hasta 66	Sin dato puntual.	Sin dato puntual

Nota: todas las emisiones son por tonelada de producto (menos el ruido)

Nota 2: Los niveles de emisión más altos de metanol, acetaldehído y otros COVs corresponden a plantas sin control de emisiones.
Nota 3: Las emisiones de COVs dependen de la viscosidad del producto final
Nota 4: Los valores de DQO en el agua son previos a la planta de tratamiento
Nota 5: Algunas plantas en Alemania reportan que tratan y reciclan prácticamente toda el agua que usan, adicionando a su planta de tratamiento una unidad de filtración con membranas.

Para la extrusión de hojuelas o gránulos de polímero se emiten COVs de metanol hasta 50g, de acetaldehído hasta 30g y de EG hasta 8g por tonelada de producto. Sin incluir la manufactura de fibras. Para este último caso, las emisiones de contaminantes medidas pueden incluir esta etapa (sustituir estos últimos valores o complementarlos con etapas posteriores de la manufactura de fibras) (BREF, 2007d).

Como se puede ver, los documentos de Europa para las mejores técnicas disponibles, dan información por tonelada de producto. La Agencia de protección ambiental, en el AP42 sección 6.6.2 “Poly(ethylene terephthalate)” proporciona información con más detalle sobre la parte del proceso que se identifica como punto de emisión. Esta información se resume en el siguiente recuadro.

Recuadro 64. Emisión de contaminantes a la atmósfera, provenientes de distintos puntos de emisión de los procesos de síntesis de PET. Con información de (USEPA, 1991a)

	Proceso DMT		**Proceso con PTA**		
Punto de emisión	**VOC (no metánicos)**	**Partículas**	**Punto de emisión**	**VOC (no metánicos)**	**Partículas**
Almacenamiento de MP	0.1	0.165	Almacenamiento de MP	0.1	Sin dato
Tanque de mezclado	Insignificante	Sin dato	Tanque de mezclado	Insignificante	Sin dato
Recuperación de metanol	0.3	Sin dato	Esterificación	0.04	Sin dato
Almacenamiento de metanol	0.09	Sin dato	Vacío de prepolimerización	0.009	Sin dato
Vacío de prepolimerización	0.009	Sin dato	Vacío de polimerización	0.005	Sin dato
Vacío de polimerización	0.005	Sin dato	Torre de enfriamiento	0.2 a 3.4	Sin dato
Torre de enfriamiento	0.2 a 3.4	Sin dato	Tanques de proceso de EG	0.0009	Sin dato
Tanques de proceso de EG	0.0009	Sin dato	Sistema de vacío de rec. de EG	0.0005	Sin dato
Condensador rec. de EG	0.01	Sin dato	Almacenamiento de producto	Sin dato	0.0003
Sistema de vacío de rec. de EG	0.0005	Sin dato			
Almacenamiento de producto	Sin dato	0.0003			
Carga y almacenamiento de lodos	0.02	Sin dato			
Total	0.73 a 3.9	0.17	Total	0.36 a 3.6	

Nota: Las unidades son en g/kg de producto
Nota: La información proporcionada es considerada como factores de emisión de tipo “C”, excepto la emisión de COVs no metánicos de la etapa de esterificación.
Nota: El proceso por lotes a base de DMT tiene emisiones parecidas (totales) al continuo (con base en DMT) mostrado aquí.
Nota: Para pasar de g/kg a g/ton multiplicar por mil (para comparar con la información de Europa)
Nota: No se incluyen en estos factores las etapas de poli adición en estado sólido

HULE SINTÉTICO DE USO GENERAL (ESBR)

Los copolímeros de estireno butadieno que tienen menos de 45% en peso de estireno son considerados hules (flexibles, elásticos), mientras que por encima de esta proporción se consideran plásticos, entre mas aumenta el contenido de estireno, el material se hace más rígido y resiliente (USEPA, 1995c).

El hule de estireno butadieno (Styrene Butadiene Rubber o SBR) se desarrolló en Alemania en los años 1930s y posteriormente en los años 1940s en los Estados Unidos de América como alternativa al caucho o hule natural. El ESBR (Emulsion styrene butadiene rubber) tiene ventajas y desventajas cuando se le compara con el caucho natural y compite con éste. Sin embargo, en muchas aplicaciones estos dos materiales son complementarios, usándose en mezclas para obtener propiedades superiores. El ESBR también se conoce como “hule sintético de uso general” (BREF, 2007d).

La producción de ESBR recae en monómeros disponibles en la industria petroquímica (secundaria) como lo son el estireno y el butadieno, por lo que frecuentemente éstas plantas están integradas en refinerías petroquímicas o complejos químicos. Una variedad de otros químicos como emulsificadores, catalizadores, modificadores, antioxidantes y agentes de eliminación de radicales libres entre otros son usados también (BREF, 2007d).

El ESBR es el hule sintético de mayor producción de esta familia de materiales, contando con el 30% del mercado, 26% para el BR (butadiene rubber), 13% para el SSBR (solution styrene butadiene rubber), 11% para el EPDM (Ethylene propylene diene monomer), 10% para el IIR (Isobutylene-isoprene rubber), 4% para el NBR (Acrylonitrile-butadiene rubber), 4% para el CR (chloroprene rubber) y 2% para el IR (isoprene rubber). El SSBR se produce mediante un proceso distinto y tienen propiedades y campos de aplicaciones diferentes al ESBR (BREF, 2007d).

En Europa (sin contar con Rusia) se tienen 10 plantas de ESBR con una capacidad de producción total de 820,000 toneladas por año. Rusia cuenta con una capacidad de producción de 600,000 toneladas por año aunque no se tiene el dato de que porcentaje de esta capacidad opera actualmente (BREF, 2007d).

La industria del ESBR en Europa es de aproximadamente 460 millones de euros. El mayor costo de su producción es la materia prima, particularmente los monómeros, cuyo precio dependen del petróleo aunque fluctúa ampliamente por otras razones. El ESBR es una materia prima (hule crudo) que se vende a los productores de productos de hule. Puede ser mezclado o combinado con fibras de refuerzo, aceites, químicos de vulcanizado para producir un material más especifico al que se le da forma y vulcaniza con presión y calor para generar el articulo final. Frecuentemente, el ESBR se mezcla con otros tipos de hules (crudos), como el caucho natural o el poli(butadieno) para obtener un artículo final de mejor desempeño (BREF, 2007d).

Cerca del 68% del ESBR se utiliza en la manufactura de llantas ya que proporciona al producto (a la mezcla de materiales) un buen balance entre resistencia mecánica, al clima y agarre en superficies mojadas. El ESBR también se usa para hacer cintas,

bandas de transporte y otros elementos mecánicos (9%), elementos de hule para automóviles (8%), calzado (5%), elementos para construcción (5%), recubrimiento de cables (1%) y adhesivos (0.5%) y mangueras, sellos, hojas y láminas, refuerzo de pisos y otros artículos y aplicaciones generales (3%) (BREF, 2007d).

A pesar de que es un material de uso cotidiano actualmente, el ESBR es un producto de alto desempeño. Se manufactura con un alto estándar de calidad porque su principal aplicación es en productos que tienen que ver con la seguridad del usuario o consumidor final (llantas por ejemplo). En otras áreas de aplicación, como las bandas mecánicas de transporte, se espera que el producto se desempeñe bien por muchos años bajo determinadas condiciones. Para lograr el alto desempeño del material en sus productos y aplicaciones y para conseguir el manejo fácil en los procesos en donde se usa o aplica, los productores cuentan con especificaciones muy rigurosas. La industria del ESBR es intensiva en capital, lo que hace que directamente se emplee poco personal (1200 aproximadamente en Europa), sin embargo, las industrias que lo usan como materia prima generan muchos más empleos (300,000 en la industria de llantas y otros artículos de hule) (BREF, 2007d).

MANUFACTURA DEL ESBR

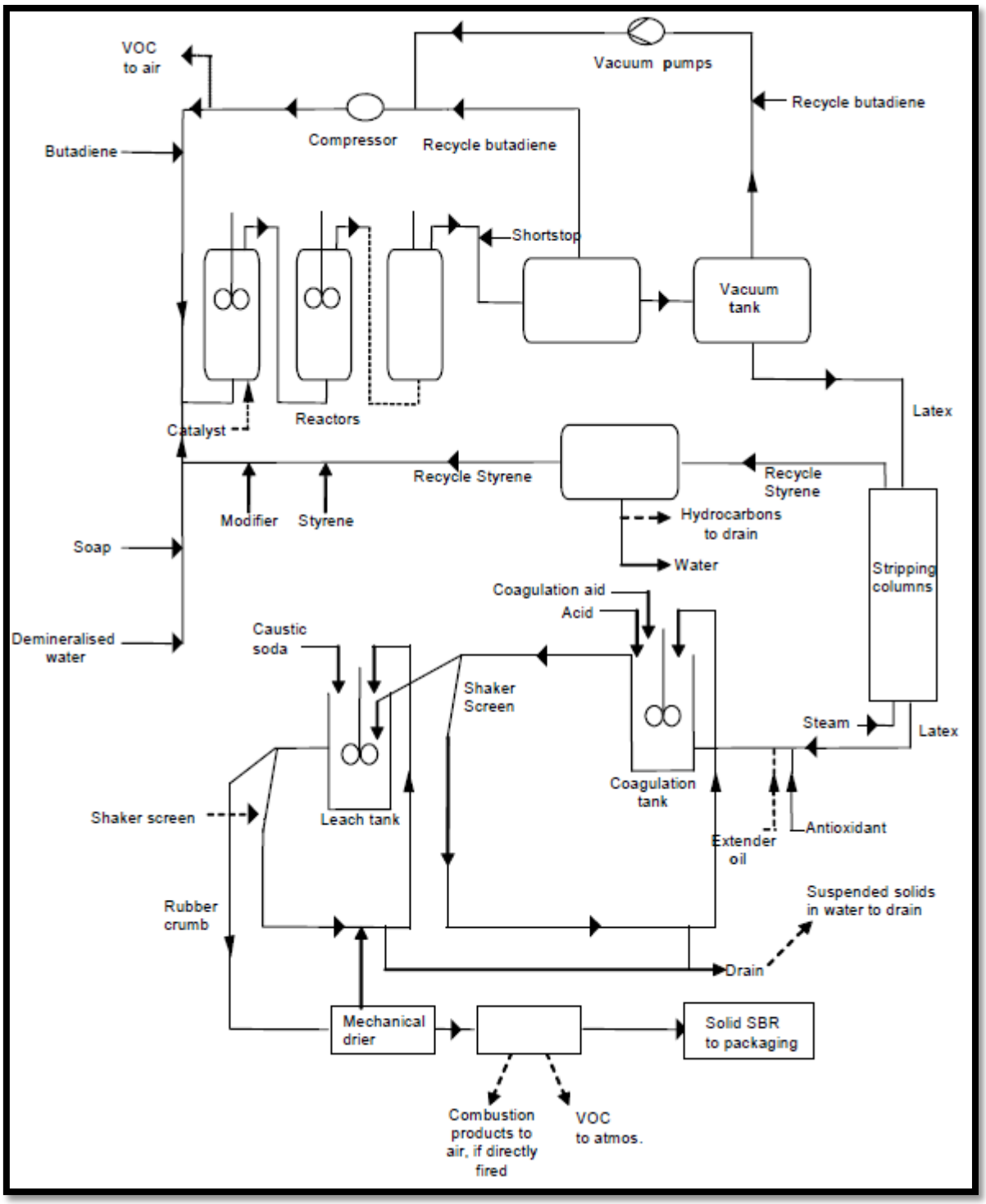


Figura 89. Proceso de producción del hule sintético de uso general o ESBR. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Por arriba de la concentración crítica, las moléculas de un surfactante o tensoactivo forman agregados llamados micelas. Como es el caso del fenómeno de solubilización de las sales alcalinas de ácidos grasos, generalmente presentes en los jabones. La adición de monómeros insolubles en agua, como estireno o butadieno, a

la solución jabonosa genera pequeñas gotas (o micelas) de monómero estabilizadas por las moléculas del surfactante (o jabón en este caso) con un diámetro aproximado de 1000nm (BREF, 2007d).

A pesar de ser muy poco solubles, el monómero es capaz de difundirse a través del agua hacia las micelas donde entra en éstas (rico en hidrocarburos). La adición de catalizadores de radicales libres genera la polimerización dentro de las micelas. El polímero, de alto peso molecular se forma rápidamente en el interior, consumiendo los monómeros mientras que más monómero entra por difusión a la que ahora se conoce como partícula de látex en crecimiento. El látex es el nombre que se le da a la emulsión de aspecto lechoso generada en el proceso. (Y también a un producto final, que se verá más adelante) (BREF, 2007d).

La partícula de látex es estabilizada por las moléculas del jabón (sales de ácidos grasos con actividad tensoactiva). Conforme la partícula crece, se requiere de más moléculas de tensoactivo y éstas provienen de micelas inactivas. Cuando se alcanza entre el 10 y el 20% de conversión, se terminan dichas micelas inactivas, lo que genera una caída en la concentración critica del surfactante, cerca del 60% de conversión las gotas de monómero desaparecen por completo (BREF, 2007d).

La polimerización se termina antes de que la conversión sea total para evitar efectos no deseados en el material, como el crecimiento exagerado de cadenas laterales y la formación de gel. La reacción de terminación se propicia mediante la adición de una mezcla de sustancias químicas conocidas como “short stop” (parador en corto) que de forma inmediata eliminan todos los radicales libres (BREF, 2007d).

Hace más de 10 años, se eliminó el uso de nitro aminas que son carcinogénicos probables en concentraciones de partes por billón. Los cambios incluyen la eliminación del nitrito de sodio y el dimetil ditiocarbamato de sodio, este último presente en la mezcla de “paro en corto” (BREF, 2007d).

La reacción ocurre en continuo en una serie de CSTR (reactores continuos agitados) bajo presión moderada. El látex luego es sometido a un sistema de extracción de los monómeros que no reaccionaron. El butadieno es removido en tanques de separación súbita, el primero a presión atmosférica y un segundo a presión de vacío. El estireno se recupera en columnas de extracción (stripping) con vapor (BREF, 2007d).

El látex obtenido contiene cerca de 10^{15} partículas por centímetro cúbico, cada una de cerca de 60nm de diámetro. El contenido de sólidos es del 20 al 25%. La tecnología básica de la polimerización en emulsión es prácticamente la misma desde los años 1940s en los cuales se introdujo el sistema de catálisis redox para la producción de ESBR en frio. Este sistema permite generar radicales libres a temperaturas cercanas a los 5ºC en lugar de 50ºC (producción en caliente), resultando en un mejor control de reacción y un hule con mejores propiedades y mejores características de mezclado (BREF, 2007d).

Preparación de hule sólido

El látex purificado (sin los monómeros) se mezcla con una emulsión antioxidante, antes de la coagulación. Al cambiar el pH del látex de alcalino a ácido, el jabón es convertido a ácido orgánico lo que favorece la coagulación rápida. El ácido orgánico permanece en el hule con una concentración típica de 5.5% en peso. La acidificación y consecuentemente la coagulación, se hacen adicionando ácido sulfúrico y agentes coagulantes. El hule obtenido semeja a pequeñas migajas suspendidas en agua (BREF, 2007d).

Después del lixiviado para remover el ácido, la suspensión de pequeños fragmentos de material, comúnmente llamados “migajas” de hule se lleva a un tamiz para remover de ella al agua que se recicla a la etapa de coagulación. Las migajas mojadas pasan a una etapa de eliminación de agua para reducir su contenido a cerca de 10%. Las migajas secas se comprimen para formar paquetes que son envueltos en una película de polietileno o de EVA para luego empacarse en contenedores (BREF, 2007d).

El antioxidante es agregado para proteger al hule durante el secado y el embalaje, dándole un tiempo de almacenamiento mayor. La concentración del antioxidante típicamente está entre 0.5 y 2%. Bajo condiciones normales de almacenamiento (seco, temperatura media y luz indirecta del sol), el ESBR puede permanecer al menos un año considerando que el empaque no esté dañado (BREF, 2007d).

ESBR de alto peso molecular de baja viscosidad

En 1951 se hizo otro desarrollo importante para estos materiales que consiste en la generación de hules de alto peso molecular con una viscosidad considerablemente reducida mediante la adición de un aceite compatible conocido como “extendedor”. Una emulsión de aceite se prepara para coagularse conjuntamente con el látex de hule. A su momento, la emulsión se rompe, el aceite se transfiere cuantitativamente (al 100%) permitiendo en buen mezclado de las cadenas formadas y la correspondiente disminución de la viscosidad, manteniendo las propiedades del producto. Comúnmente la cantidad de aceite usado es aproximadamente del 28% en peso (BREF, 2007d).

ESBR látex

Algunas plantas producen látex como producto final. Las plantas que manufacturan este material, generan una emulsión con bajo contenido de sólidos y tamaño de partícula pequeño. Por razones económicas, se ha hecho necesario incrementar el contendido de sólidos de este producto mediante evaporación, llegando a cerca del 50% antes de un aumento súbito de la viscosidad. Algunos látex altos en sólidos (hasta 60%) se generan con tamaños de partícula mayores (y evaporación) y viscosidades aceptables. Estos látex con alto contenido de sólidos se usan para producir espumas de matraces, almohadas, adhesivos, selladores y material de refuerzo en alfombras. Para el látex como producto final, se tienen diferentes

especificaciones técnicas que se logran mediante procesos con pequeñas diferencias (BREF, 2007d).

Parámetros técnicos

El siguiente recuadro muestra información técnica básica en la producción de ESBR que permite contemplar con más detalle las materias primas usadas y las características de los productos.

Recuadro 65. Parámetros técnicos en la producción de ESBR. Tomado de (BREF, 2007d)

Tipo de producto	ESBR
Tipo de reactor	CSTR
Tamaño de reactores	10 a 40m^3
Presión de reacción	Hasta 0.5MPa
Agente de emulsificación	Surfactantes aniónicos, sales de ácidos grasos (jabones) nonilfenoles (tóxicos para la vida acuática, su descarga al medio ambiente debe suspenderse para el 2015)
Modificadores	Polisulfuro de sodio
Inhibidores (Short stops)	Isopropil hidroxilamina, detil hidroxilamina
Catalizadores e iniciadores	Hidroperóxidos/Fe
% de sólidos al final de la reacción	15 a 30%
Conversión	50 a 70%
Antioxidantes	Derivados de la p-fenilendiamina, fenoles y fosfitos.
Aceite extendedor	TDAE (Extracto destilado aromático tratado) alto en aromáticos, nafténico. (MES) Extracto medio de solvato.
Capacidad de producción por línea de reactores	30,000 a 60,000 toneladas por año

Consumos

Los consumos por tonelada de producto son, energía en forma de vapor de 3 a 8GJ, de electricidad de 1 a 2GJ, de agua de 5 a 50m^3.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DEL ESBR

Las emisiones de esta industria son principalmente COVs de los gases de cola, en muchas plantas ya se cuenta con un absorbedor de butadieno que elimina el 90% de este compuesto de la corriente (de gases de desecho), algunas plantas cuentan con un quemador elevado. Por lo general no hay sistemas de control en el área del tanque de mezclado (para el producto látex) y/o en la zona de coagulación. (Hule sólido o en látex) las emisiones de los secadores del ESBR sólido y de la remoción de monómeros del látex tampoco cuentan con sistemas de control por lo general, en algunos casos se llevan a quemadores elevados también (USEPA, 1995c).

Emisiones al aire

Las emisiones a la atmósfera reportadas en los documentos de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea para el sector industrial de la manufactura de polímeros son: de 170 a 540g de COVs totales al aire por tonelada de producto (emisiones después de sistemas de control, principalmente quemadores elevados para venteos principales de contaminantes, los gases de combustión derivados del combustible usado para mantener la flama encendida y los generados por la combustión de las descargas ordinarias y extraordinarias no se detallan) (BREF, 2007d).

La Agencia de Protección de los Estados Unidos de América (USEPA) publica en el AP-42 sección 6.6.10 “Synthetic Rubber”, que el mayor impacto ambiental en la elaboración de estos materiales son los COVs derivados de las sustancias primas que intervienen (estireno y butadieno principalmente) y presenta como factores de emisión los siguientes datos.

Recuadro 66. Emisiones a la atmósfera de COVs provenientes de la manufactura de ESBR en forma sólida y en látex. Tomada de (USEPA, 1995c)

Proceso	**Emisión de COVs en g/kg de producto**	**Emisión en g/ton de producto**
ESBR sólido (crumb)		
Recuperación de monómeros, sin control	2.6	2600
Venteo del absorbedor	0.26	260
Tanque de mezclado, coagulación sin control	0.42	420
Secadores	2.51	251
ESBR Látex		
Venteo del condensador del sistema de remoción de monómeros	8.45	8450
Tanques de mezclado, sin control (estimado por la USEPA y confirmado por la industria)	0.1	100

Emisiones al agua

Las emisiones a la atmósfera reportadas en los documentos de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea para el sector industrial de la manufactura de polímeros son: de 150 a 200g/ton de producto de contaminantes orgánicos medidos como DQO, el volumen de agua de desecho es de 3 a 5m^3 por tonelada de producto (BREF, 2007d).

Residuos sólidos

Los residuos sólidos por tonelada de producto son: los peligrosos son entre 3 y 5kg por tonelada de producto, los no peligrosos son entre 0.24 y 3.6kg y el hule de desecho es de 1.5 a 5.2kg (BREF, 2007d).

HULES SINTÉTICOS POLIMERIZADOS EN SOLUCIÓN

Los hules polimerizados son por lo regular homopolímeros de butadieno o copolímeros de estireno y butadieno. Esta familia de materiales puede tener comportamientos y propiedades muy variadas, sin embargo, se agrupan por un aspecto al menos que tienen en común, el proceso de polimerización que les da origen, los monómeros, catalizadores y otros insumos se disuelven todos en un solvente orgánico (IISRP, 2004).

La familia consiste en, en orden de volumen de ventas, poli(butadieno) (o hule de butadieno o BR), hule de solución de estireno y butadieno (SSBR), copolímero estirénico de boques (SBC). Los dos primeros requieren (BR, SSBR) requieren de vulcanización y el último no (SBC). También se les conoce como hules (o elastómeros) termoplásticos ya que por debajo de cierta temperatura son flexibles y se pueden fundir. La proporción de los monómeros incluidos tiene que ver directamente con sus propiedades, a mayor cantidad de estireno, el material se hace más plástico y menos elástico (IISRP, 2004).

Esta familia de hules se usa para (IISRP, 2004):

- El uso principal de BR es en la manufactura de llantas para automóviles, donde se mezcla con otros hules sintéticos para incrementar la resistencia a la abrasión y mejorar las propiedades dinámicas. También se utiliza para hacer partes mecánicas (bandas y cintas de transporte), mangueras, sellos, láminas, reforzar pisos y muchos otros artículos de hule. También se usa como aditivo para mejorar la resistencia al impacto de termoplásticos como el poliestireno, generando materiales conocidos como HIPS y ABS,
- El SSBR se usa en la manufactura de llantas, particularmente aportando una buena combinación de agarre, durabilidad y baja resistencia al rolado. También es ampliamente usado para hacer pisos, sheeting y suelas de zapatos. Algunos tipos se usan en la manufactura de adhesivos,
- El SCB es un hule termoplástico que no necesita ser vulcanizado. Se usa ampliamente en el calzado, manufactura de adhesivos, modificación de bitumen y selladores. Su naturaleza permite que sea reciclado. Los bitúmenes modificados se usan en caminos y en techos.

En Europa existen 15 plantas que producen hules sintéticos mediante solución, se estima que se producen alrededor de 5 millones de toneladas de estos materiales al año en el mundo. Puesto que estas instalaciones dependen mucho de los monómeros usados (estireno y butadieno) y el solvente (hidrocarburos), es muy común que estén integradas a una refinería petroquímica o complejo químico o muy cerca de ellos. Otros insumos como catalizadores, modificadores, antioxidantes y aceites extendedores también pueden ser proporcionados por el complejo o refinería (BREF, 2007d).

Se usan dos tipos de catalizadores (o sistemas de catálisis), los llamados Ziegler-Natta y los basados en alquil litio. Las plantas que producen estas materiales frecuentemente son multipropósito, generando distintos tipos de hules en solución, por lo que es difícil estimar la producción puntual de cada uno, además de que varía según la demanda (IISRP, 2004).

MANUFACTURA DE HULES POLIMERIZADOS EN SOLUCIÓN

Las plantas de estos materiales por lo general reciben sus materias primas de un complejo o refinería al que están integradas. De igual forma le regresan a ésta/éste los solventes y corrientes de agua de desecho para ser tratados y/o recuperados. Los servicios los provee el complejo también (electricidad, vapor, agua de proceso etc.) por lo que hacer balances por planta en ocasiones resulta complicado. Algunas instalaciones no integradas generan sus propios servicios, tratan sus desechos (al menos una parte) e importan las materias primas. Típicamente un proceso de polimerización en solución de hule tiene las siguientes etapas (IISRP, 2004):

- Purificación de monómeros y solvente,
- Polimerización,
- Hidrogenación (de ser necesario),
- Mezclado,
- Remoción de solvente y aislamiento del producto,
- Empaque.

Los químicos utilizados son principalmente (IISRP, 2004):

- Los monómeros (estireno, butadieno e isopreno),
- El catalizador (usualmente “n-” o “s-butil litio” o los de tipo Ziegler-Natta basados en metales de transición como el neodimio (Nd), titanio (Ti) y cobalto (Co),
- El solvente (comúnmente se usa ciclohexano, hexano, heptano, tolueno, ciclopentano, isopentano o mezclas de los anteriores),
- Aditivos de proceso como agentes de acople, modificadores de estructura, aceites extendedores, agentes inhibidores y estabilizadores de producto.

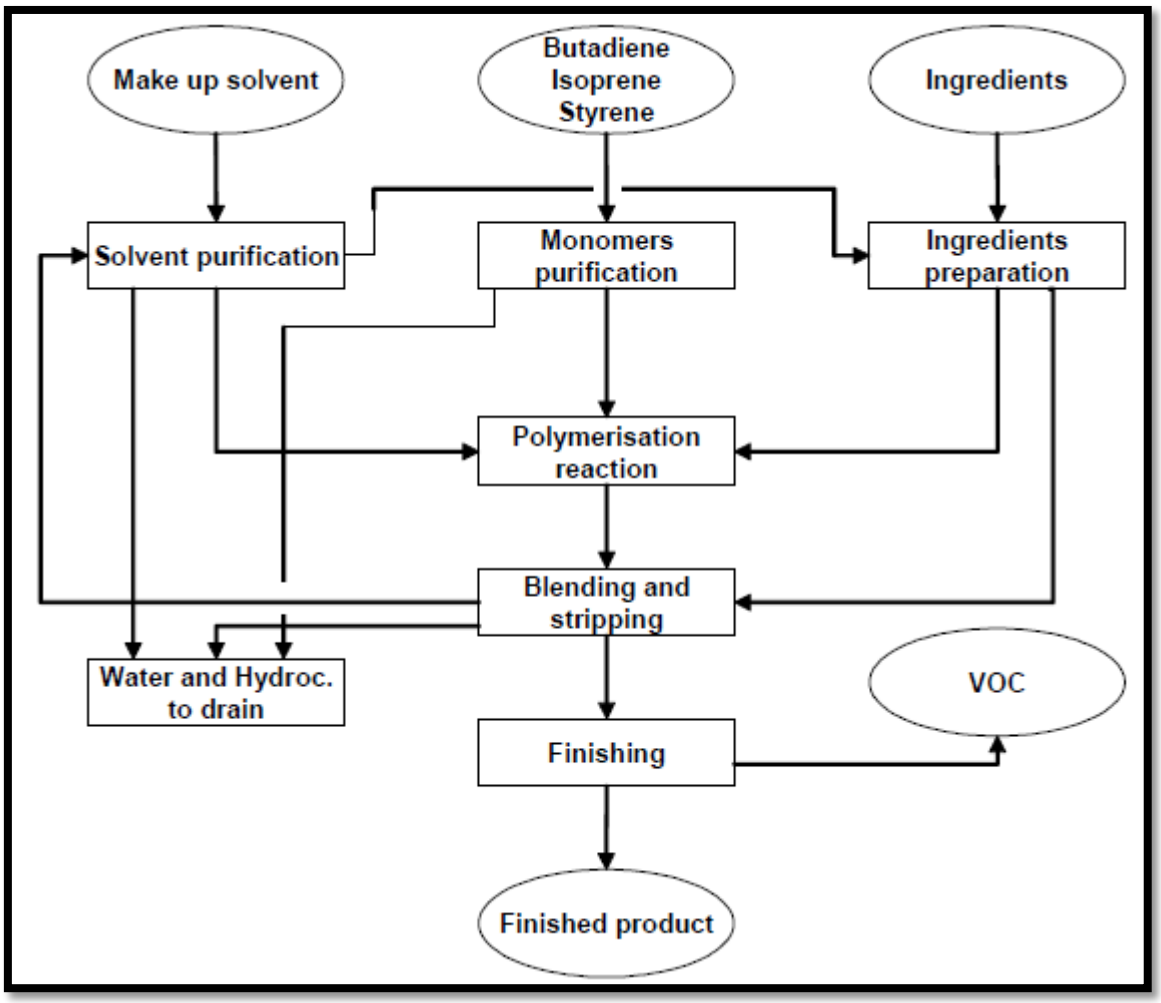


Figura 90. Diagrama de flujo principal del proceso de polimerización en solución para obtener "hules sintéticos de solución". La emisión principal de contaminantes son los COVs en la etapa final aunque puede haber emisiones difusas a lo largo de todo el proceso. Si es necesaria la etapa de hidrogenación, se lleva a cabo entre la polimerización y el mezclado. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Sección de purificación

En el proceso de polimerización en solución, se usan catalizadores muy sensibles a la presencia de impurezas polares, particularmente el agua. Por lo tanto, es indispensable que el solvente y los monómeros estén libres lo más posible de estos venenos para el catalizador. Incluso los catalizadores menos sensibles (Ziegler-Natta) necesitan de una etapa de purificación de la alimentación antes de la de reacción (IISRP, 2004).

La purificación se lleva a cabo en forma continua. El solvente de reciclo y el de reposición se hacen pasar a través de tamices moleculares o columnas empacadas de alúmina o columnas de destilación. En ocasiones se combinan algunos de los

elementos anteriores, dependiendo de la calidad (pureza) de la alimentación (IISRP, 2004).

Los monómeros por lo general contienen impurezas derivadas de su proceso de síntesis y manejo como agua, oxígeno, estabilizadores como el p-terbutl catecol y otros compuestos polares (que son terminadores de cadenas), para purificarlos actualmente se prefieren las torres de destilación y las camas de alúmina (IISRP, 2004).

Sección de polimerización

Se lleva a cabo en reactores por lotes o continuos dependiendo del proceso específico usado. El reactor se carga con el solvente y el catalizador. Dependiendo del producto deseado, los monómeros se agregan simultáneamente o en secuencia. Cuando se necesita un copolímero al azar (sin orden o patrón en la distribución de los dos monómeros), se adiciona un modificador de estructura como el éter. Estos compuestos tienen el beneficio adicional de incrementar la polimerización 1.2 del butadieno, incrementando el contenido vinílico en el producto (IISRP, 2004).

El calor de reacción se remueve parcialmente mediante serpentines o chaquetas, en cambiadores de calor dispuestos en un ciclo externo de enfriamiento o mediante la condensación del solvente evaporado. Si la reacción es adiabática el aislamiento del reactor se vuelve muy importante. La reacción se puede llevar a cabo en un reactor pero frecuentemente se observan series de ellos. Dependiendo de la estructura química a sintetizar, se puede adicionar un agente de acople. En ausencia del anterior, se puede agregar un compuesto polar para destruir cualquier especie viva (químicamente activa) (IISRP, 2004).

Para producir el polímero deseado y por razones de seguridad, es esencial mantener la proporción entre el monómero y el solvente en combinación con la temperatura y presión en un intervalo preciso. Los reactores de polimerización están equipados con un sistema de paro de reacción (killing system) para evitar que ésta se dispare. Este sistema consiste en la adición de un compuesto polar, capaz de reaccionar con las especies activas, impidiendo que continúen siéndolo. En algunos casos, se adicionan estabilizadores durante la descarga del reactor hacia los tanques de mezclado. (no es el caso de los grados hidrogenados del SBC) (IISRP, 2004).

Sección de hidrogenación

Para la producción de hules sintéticos de solución hidrogenados, la solución se lleva a un reactor que opera a presiones y temperaturas elevadas para permitir la hidrogenación rápida de las cadenas (insertar átomos de hidrogeno en los dobles enlaces existentes), comúnmente operan con catalizadores de Ti y Ni y en ocasiones en combinación con álcalis de aluminio, por lotes o en continuo (IISRP, 2004).

Sección de mezclado

La solución polimérica va subsecuentemente a una serie de recipientes de almacenamiento de varios tamaños donde se mezcla con el apoyo de diversos análisis de laboratorio. En esta sección también se pueden adicionar aditivos como estabilizadores y aceites extendedores (IISRP, 2004).

Remoción de solvente y recuperación del mismo

Existen dos técnicas principales para la remoción de solvente de la solución de hule y son:

- Extracción con vapor (stripping),
- Extrusión desvolatilizante.

El criterio aplicado para escoger entre alguna de los dos depende de las propiedades del material y los requerimientos de procesado del cliente. Por ejemplo, algunas aplicaciones requieren un material poroso se emplea la extracción con vapor (steam stripping) y secado mecánico (IISRP, 2004).

Extracción con vapor (Steam Stripping)

Al transferir la solución de hule de los tanques de mezclado a los extractores (strippers) se puede añadir aceite de extensión (de PM, reductor de viscosidad). Las unidades de extracción consisten en 2 o 3 recipientes operando en serie. En el primero, la solución se bombea hacia el agitador interior a través de varias toberas, esto para generar pequeñas migajas y permitir una buena remoción del solvente. Para controlar el tamaño de partícula de las migajas y para impedir que se peguen a la pared del recipiente o unos con otros, se adiciona un surfactante aniónico junto con una sal inorgánica soluble en el agua de lavado. Para mejorar la calidad del secado (corriente abajo) se controla el pH mediante la inyección de un ácido (sulfúrico generalmente) o una base (caústica por lo común) (IISRP, 2004).

En el primer extractor (stripper) se reduce la cantidad del solvente de un 85 a 70% inicial a menos de 10% en peso. Para optimizar el consumo de energía, la temperatura se controla para que el solvente hierva con la menor cantidad de agua. El vapor inyectado es una mezcla de vapor fresco y vapor con vapores de solvente originados en un extractor posterior (corriente abajo). El control del proceso ocurrido en este extractor es termodinámico (IISRP, 2004).

La mezcla de vapor y solvente del primer extractor se condensa y recupera en recipientes de decantación, donde el agua y el solvente se separan. Este último se recicla a los tanques de almacenamiento para reusarse posteriormente, mientras que el agua se recicla a los extractores (strippers). La decantación se controla con un detector de interface basado en la diferencia de densidades entre el agua y el solvente (IISRP, 2004).

En el segundo extractor (stripper) se inyecta vapor fresco, reduciendo el contenido de solvente del hule a valores de 0.3 a 0.5% en peso. La remoción en este equipo es

gobernada mediante la difusión. La temperatura en este equipo es 20ºC mayor que en el primero para acelerar el proceso de difusión. El tercer extractor se opera en algunos casos, para una reducción mayor del contenido de solvente (IISRP, 2004).

Después de la serie de extractores, se encuentra un tanque de balance para amortiguar las fluctuaciones de flujo que implica el paro del equipo de secado posterior, evitando que se tengan que parar los extractores que operan en continuo. La concentración de las partículas sólidas en la lechada es del 5 a 10% en peso. Los vapores generados en estos tanques, que en algunos casos también son de separación súbita (flash tanks), se condensan y recicla igual que los que provienen de los extractores, algunos arreglos incluyen eyectores que llevan estos vapores al segundo o tercer extractor (stripper) (IISRP, 2004).

Extrusión desvolatilizante

Una técnica alternativa es la remoción de solvente mediante extrusión desvolatilizante. Ésta se usa para aquellos tipos de hule con un alto índice de fusión, con alta tendencia a pegarse o cuando pueden ser fácilmente peletizados. Los productos peletizados ofrecen ventajas de ser fácilmente procesados por sistemas automáticos o neumáticos de manejo, dado que tienen a fluir libremente sin pegarse en el equipo del cliente (IISRP, 2004).

Después de dejar los tanques de mezclado, la solución de hule se preconcentra pasando de un contenido de sólidos del 15 a 30% al 50 a 85% en peso, mediante precalentamiento y separación súbita de la mezcla o usando evaporadores de membrana (IISRP, 2004).

La solución preconcentrada se lleva a un extrusor, equipado con venteos para eliminar el solvente aun contenido. El cañon del extrusor se calienta usando chaquetas de vapor o de aceite térmico. Algo de la energía necesaria para la evaporación del solvente se genera en las zonas calientes del extrusor. Estas zonas están equipadas con tornillos de giro inverso, que generan fricción adicional y con venteos individuales sellados por el mismo polímero, facilitando la disminución de la presión de vapor. Conforme el material avanza en el extrusor, la presión de vapor disminuye y el solvente se remueve gradualmente (IISRP, 2004).

Algunos aditivos se adicionan en la masa fundida de hule para evitar que los pellets se peguen durante el peletizado o el almacenamiento. Normalmente son ceras. Al final del extrusor, el hule es extrudido a través de un cubo y peletizado. Los pellets se enfrían usando agua atomizada o bajo el agua (peletizadores sumergidos), de esta forma se evita que se peguen (IISRP, 2004).

Los niveles típicos de solvente en el producto son de menos del 0.3% en peso, los vapores del solvente de los diferentes domos del extrusor se comprimen y condensan. Estos domos operan entre la presión atmosférica (primero) hasta 60mbar (último). Luego los pellets se envían a silos de almacenamiento o directamente a la zona de empaque (IISRP, 2004).

Eliminación del agua de la extracción con vapor del hule

Después de abandonar los tanques de lechada, se recurre a una variedad de técnicas para separar el agua del hule. En general, el primer tratamiento consiste en un prensado de secado usando extrusores con túneles perforados, seguidos de calentamiento mecánico y secado súbito en el segundo extrusor y finalmente secado con aire caliente y enfriado en una campana vibratoria o en un elevador en espiral (IISRP, 2004).

El contenido de material volátil después de este proceso es menor al 1% en peso. Se agrega un agente antibloqueo a los pellets o migajas (según el tamaño) de material antes de empacarlas para impedir que el material se peque durante la operación, para asegurarse que dicho agente funcione, se procede a un mezclado mecánico. Los hules hechos en paquetes se envuelven en una película de polietileno antes de ser empacados (IISRP, 2004).

Empaque

Las opciones de empaque usadas dependen del producto final, de su forma y de las instalaciones con las que cuente el cliente: como cajas, bolsas de papel, sacos de polietileno, venta a granel etc. Para esta etapa del proceso, no existe una “mejor” técnica respecto a las demás (IISRP, 2004).

Consumos

Los consumos, por tonelada de producto son: de 9 a 21.6 GJ de vapor, de 1.3 a 2.7 GJ de electricidad, de 5.8 a 21.3m^3 de agua (total) y de 0.05 a 7m^3 de agua de proceso (BREF, 2007d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE HULES POLIMERIZADOS EN SOLUCIÓN

El principal impacto ambiental de esta industria son los COVs compuestos por vapores de monómeros y solventes principalmente (hidrocarburos) que por lo regular se liberan en la etapa final del proceso. Las emisiones fugitivas de estos compuestos pueden darse a lo largo de todo el proceso. Si se usa aire caliente por lo general se generan gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado (de usarse alguno) (BREF, 2007d).

Emisiones al aire

La emisión de COVs totales por tonelada de producto es entre 0.31 y 30.3kg, la especiación de éstos depende directamente de los monómeros, solventes y otros hidrocarburos usados (hexano, pentano, estireno, butadieno, isopreno, heptano etc.) (BREF, 2007d).

Emisiones al agua

En las aguas de desecho se encuentran compuestos orgánicos medidos como DQO en el orden de 0.43 a 1.25kg por tonelada de producto. De igual forma que en las emisiones a la atmósfera, los compuestos presentes y sus concentraciones particulares son relativos a las materias primas e insumos usados mas una cierta cantidad de subproductos de reacción formados (oligómeros) (BREF, 2007d).

Residuos sólidos

Se generan hules de desecho por tonelada de producto de entre 1.2 y 5.8kg (BREF, 2007d).

FABRICACIÓN DE PRODUCTOS DE HULE

Una vez que el hule ha sido sintetizado, se pueden hacer con él diversos artículos muy útiles que pueden ser elaborados por la misma empresa que lo sintetiza o por una que lo adquiere a la primera para usarlo como materia prima. Uno de los principales artículos hechos con hule (sintético y natural) son las llantas, cámaras y corbatas. Además de éstas, hay otros artículos elaborados de hule, tanto en la fabricación de un automóvil como para otras aplicaciones, a continuación se muestra un esquema general para fabricarlos.

Nota: Para que la industria que hace artículos de hule sea considerada como parte del sector químico, es necesario que antes de la elaboración del producto propio de hule, se sintetice este material por procesos químicos, como los ya explicados anteriormente.

Materias primas (hules y otros insumos químicos). Éstas se guardan en un almacén que va de acuerdo a los requerimientos de cada materia prima, los hules naturales en particular requieren de cuidados especiales para evitar que se deterioren, la lista de materias primas a utilizar varía según el tipo de producto a fabricar, cada capa que conforma la llanta puede necesitar de una lista diferente de materias primas y/o de cantidades diferentes de cada una.

Pesado de materiales. Todos los polvos y materias primas propias para cada tipo de producto se pesan en las debidas proporciones según el caso, las materias primas son parecidas a las descritas para hacer llantas o en algunos otros casos, incluir solo algunas de ellas.

Mezclado de materiales. La mayor parte de los materiales pesados, se mezclan y homogeneízan, ya que los polvos están listos, se adicionan otros insumos que son líquidos o aceites, mismos que refinan las propiedades del producto o hacen más fácil el proceso de fabricación.

Extrusión. Una vez el material está mezclado, se mete a un extrusor, en donde los materiales se funden conforme se mueven por un tornillo que los presiona y calienta, para formar las diferentes piezas por moldeo o formando las láminas madre, para favorecer o acelerar el enfriamiento, algunas empresas adicionan aquí, una serie de

aditivos que facilitan esta operación, que para fines de esta explicación, se mencionaron en la lista de materias primas para llantas (Michelin, 2006).

Vulcanizado. La pieza cruda, también conocida como "verde", se le adiciona a energía para que las cadenas de átomos que constituyen a los materiales se unen a otras mediante átomos de azufre, haciendo que los materiales pasen del estado plástico al elástico (Michelin, 2006). Las tecnologías utilizan para hacer esto varían mucho, una de ellas es hacer el vulcanizado dentro del mismo molde metiéndolas a una cámara en donde se inyecta nitrógeno y vapor de agua a presión (SEMARNAT, 2007).

Recorte. La lámina madre o la pieza ya vulcanizada, por lo general tiene sobrantes que se tienen que retirar para que la pieza quede lista

Inspección. Las piezas, una vez secas y listas, son revisadas y comparadas con los estándares que deben cumplir, las piezas que no los cumplen son descartadas

Lavado. Las piezas aceptadas, por lo general tienen residuos derivados de su fabricación, los cuales son eliminados mediante un lavado simple con agua.

EFECTOS AMBIENTALES DE LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS DE HULE

En el almacén de **materias primas** es posible que se encuentren residuos de materias primas así como contenedores de éstas que constituyen residuos sólidos.

Durante el **pesado de materiales** puesto que generalmente se trabaja en seco, en el área puede haber partículas suspendidas de ellos, por esto se instalan colectores y extractores de polvo en la zona para capturar la mayor parte de los polvos, algunas instalaciones cuentan con extractores separados para el pesado del azufre (para vulcanizar posteriormente) y para el resto de los insumos y materias primas.

Durante el **mezclado** puede haber también liberación de partículas y generalmente el área cuenta con colectores de polvos, durante el mantenimiento se pueden generar residuos sólidos y peligrosos derivados de los residuos de materiales mezclados.

Durante el **extrudido y vulcanizado**, se generan humos, en ocasiones polvos y gases residuales derivados del proceso, que pueden contener COVs, por lo general las empresas que elaboran estos productos cuentan con lavadores de gases

Del **recorte** se pueden generar desechos sólidos del material**.** Del **lavado** se pueden generar residuos líquidos conteniendo sólidos suspendidos y restos de detergentes**.**

Nota: Estos efectos solo toman en cuenta la manufactura del artículo de hule, los correspondientes a la síntesis del material se describieron previamente.

POLIAMIDAS

INFORMACIÓN GENERAL

Las poliamidas son caracterizadas químicamente por una estructura macromolecular donde se observa el grupo “amida” (NH-CO-), el cual se forma por la reacción de un grupo carboxílico con uno amino y proporciona (el grupo amida) las propiedades químicas características a los productos. Las poliamidas lineales, conocidas comerciales como “nylons” por la marca original de DuPont, son las más comunes de esta familia de materiales. Las poliamidas lineales se dividen en dos grupos principales que son:

El tipo AB

Se producen mediante la polimerización de lactamas con amino ácidos ω donde la “A” indica el grupo amino y la “B” el carboxílico y ambos son parte del mismo monómero. El producto más importante de este grupo es la poliamida 6 (PA6) donde el “6” indica el número de átomos de carbono del monómero original; para este caso la ξ-caprolactama. Otras poliamidas de este grupo son la PA11 y la PA12. La reacción básica, la apertura del anillo y la poliadición de la ξ-caprolactama se ejemplifican en la siguiente figura (AMPE, 2004).

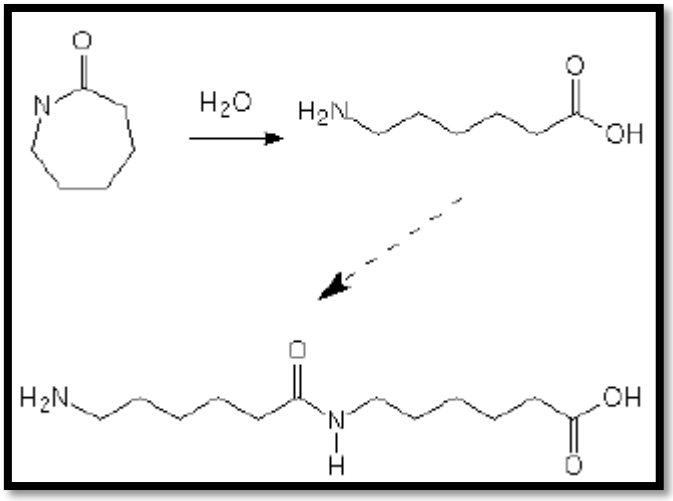


Figura 91.
Reacción básica para formar una poliamida lineal a partir de la ξ-caprolactama. La primera es la apertura del anillo del monómero y la segunda es la poliadición. Arte tomado de (BREF, 2007d)

El tipo AA-BB

Las poliamidas de este tipo son producidas por la polimerización de una diamina, indicada como “AA” y un ácido dicarboxílico, indicado como “BB”. La poliamida 66 es el producto más característico de este grupo. El “66” indica que hay 6 átomos de carbono entre dos grupos amino de la diamina y 6 átomos de carbón del ácido dicarboxílico. La reacción básica entre el 1,6 hexanodiamina y el ácido adípico se muestra a continuación (AMPE, 2004).

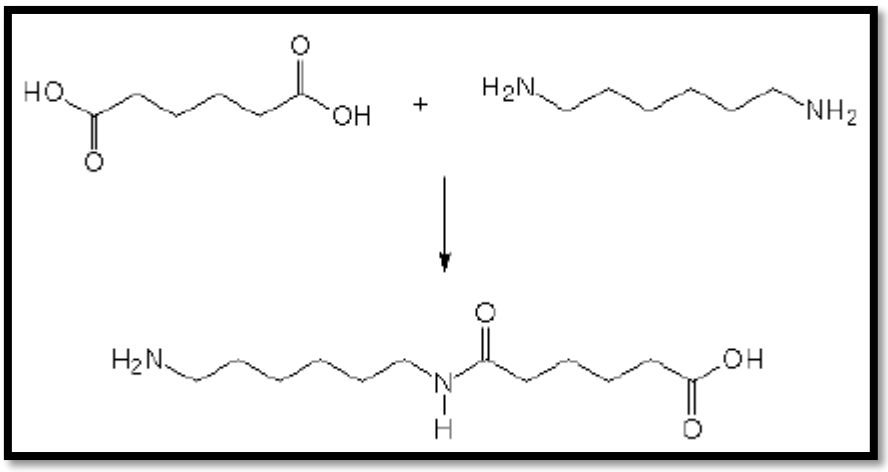


Figura 92. Reacción básica para formar una PA66 entre el ácido ádipico y la 1,6 hexanodiamina (BREF, 2007d)

Los nylons fueron los primeros plásticos sintéticos semicristalinos, la primera fibra sintética y el primer plástico de ingeniería. Actualmente, las poliamidas se usan en diferentes aplicaciones, las más importantes son: transporte (32%), productos diversos hechos por extrusión (23%), productos eléctricos y electrónicos (20%), maquinaria (8%), en la industria de la construcción (6%), otros usos (6%) y en muebles y artículos para el hogar (5%) (AMPE, 2004).

Las poliamidas pueden ser moldeadas fácilmente. Son duras, quebradizas y resistentes a la abrasión, al encogimiento y al calor. Algunas poliamidas son especialmente flexibles e resistentes al impacto. Las poliamidas son resistentes al ataque de álcalis, productos de petróleo y solventes orgánicos. El fenol caliente, formaldehidos, luz ultravioleta y ácidos minerales las destruyen. La mayoría de las poliamidas se auto extinguen en caso de incendio. La producción de poliamidas en Europa Occidental para el año 2002 fue de 1399kton (AMPE, 2004).

MANUFACTURA DE LA POLIAMIDA 6

Es una de las más usadas por la disponibilidad de la materia prima (caprolactama), la amplia gama de aplicaciones y el ciclo de producción, transformación y reciclaje económicamente viable y técnicamente factible (BREF, 2007d).

Proceso general

La PA6 puede producirse mediante procesos por lotes o continuos. La polimerización por lotes se prefiere cuando es necesario cambiar las formulaciones del polímero generando productos con un intervalo amplio de pesos moleculares, por lo general obteniendo grados usados en combinación con otros materiales. La PA6 sintetizada en reactores continuos, (columnas VK o “Vereinfacht Kontinuierlich”), uno o dos en serie, se usa principalmente para hacer fibras industriales textiles. Las principales etapas de proceso para manufacturar PA6 son las siguientes (BREF, 2007d):

Polimerización

El anillo de la caprolactama se abre en presencia de agua (hidrólisis), generando moléculas lineales que se unen mediante una reacción de poliadición, generando una cadena cuya longitud se determina por la presencia de un agente terminador que generalmente es ácido acético.

Corte

El polímero fundido se extrude a través de un plato con hoyos (spinnerette) generando gránulos cilíndricos conocidos como “chips”.

Extracción

Dado que la reacción de poliadición es controlada por equilibrio químico, la conversión de la caprolactama en PA6 es entre el 89 y 90%, el resto es monómero libre y oligómeros cíclicos. Estos oligómeros deben de ser removidos mediante extracción con agua caliente al lavar los gránulos de polímero a contracorriente.

Secado

La humedad presente en los gránulos al final del lavado (12 a 13% de agua) se remueve mediante un flujo de nitrógeno caliente; la pureza del nitrógeno usado debe de ser muy alta ya que la PA6 es muy sensible al oxígeno.

Reciclo de materias primas y tratamiento de agua

La caprolactama y oligómeros extraídos mediante el lavado con agua son reusados en el proceso, se concentran por evaporación en intercambiadores de calor (propiamente son columnas de concentración). El agua extraída se trata mediante técnicas de depolimerización y destilación de lactama (BREF, 2007d).

Detalle de la polimerización continua de la PA6

Las materias primas (caprolactama, agua desmineralizada, regulador de viscosidad y un agente óptico opacador) se mezclan y luego se alimentan por la parte superior del reactor (columna de polimerización) (BREF, 2007d).

La reacción tarda de 15 a 20 horas y se lleva a cabo a menos de 300ºC mediante el uso de aceite diatérmico para mantener caliente al reactor. La caprolactama, fluyendo hacia abajo a través del reactor hacia zonas de diferentes temperaturas, al ser calentada se polimeriza para formar la PA6. El polímero se saca de la parte inferior de la columna a través de un spinnerette; inmediatamente se enfría y corta en gránulos en una máquina cortadora. Los humos generados durante el enfriamiento se colectan y se envían a tratamiento (BREF, 2007d).

Ya que no toda la caprolactama se convierte en polímero, los gránulos se lavan con agua desmineralizada caliente a contracorriente. Después del lavado, el agua conteniendo altas concentraciones de caprolactama y otros residuos, se envía a una

unidad de recuperación para reusar ambas sustancias (el agua y la caprolactama). Los gránulos lavados se envían a un secador (referido también como reactor de secado) que opera con nitrógeno caliente, que entrega los gránulos a un sistema neumático de transporte que los lleva a un silo de almacenamiento. La siguiente figura muestra un esquema del proceso antes descrito.

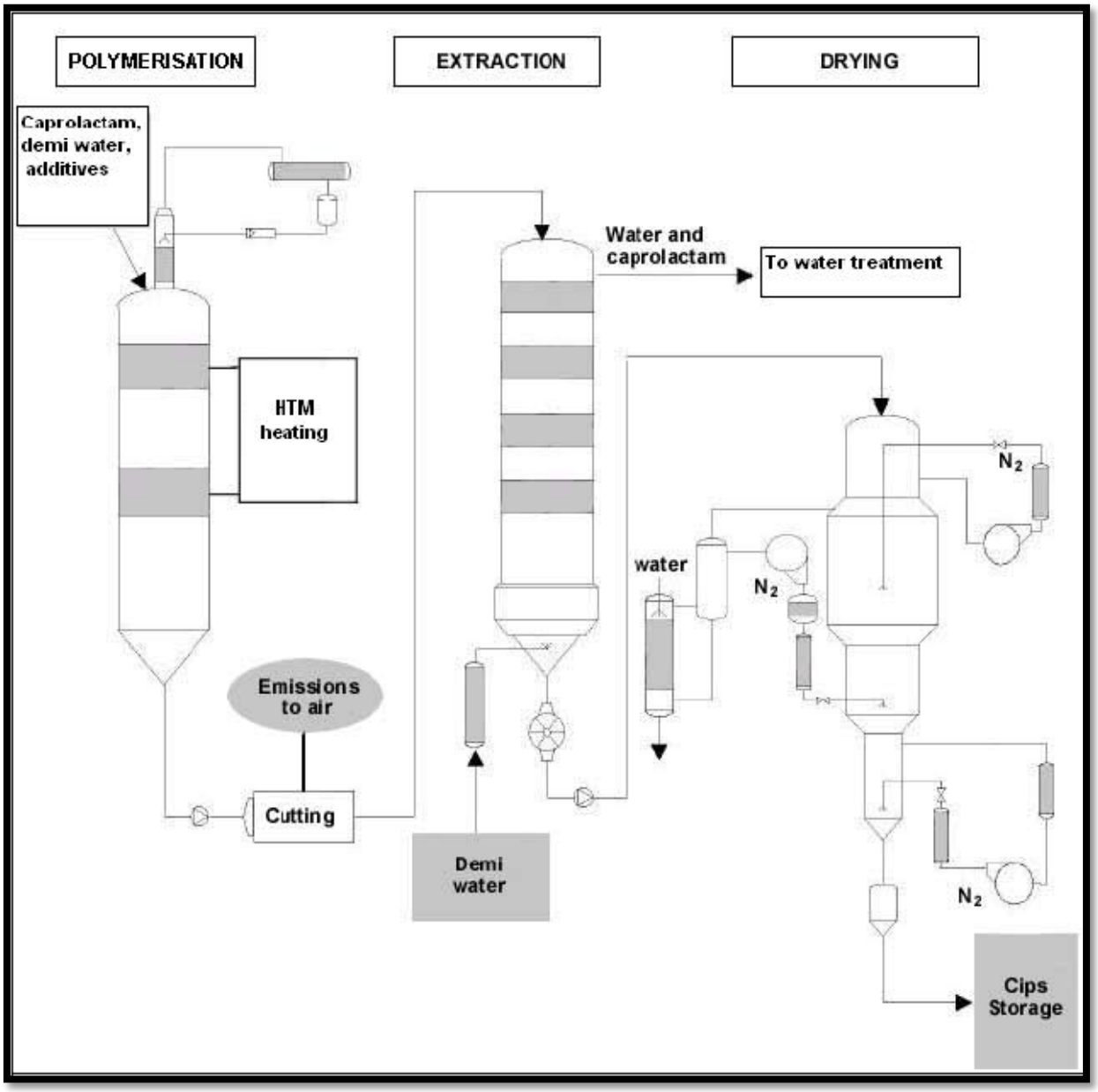


Figura 93. Diagrama de flujo de proceso de polimerización en continuo de la caprolactama para generar PA6. Arte tomado de (BREF, 2007d)

Detalle de la polimerización por lotes de la PA6

Las materias primas (caprolactama, agua desmineralizada, regulador de viscosidad y un agente óptico opacador) se mezclan en un tanque homogeneizador. La mezcla o

lote se lleva a un reactor de autoclave que opera a una temperatura de entre 250 a 270ºC con una presión regulara para obtener PA6 a las condiciones requeridas (BREF, 2007d).

Cuando el producto alcanza las especificaciones predeterminadas, la reacción es detenida, permitiendo la entrada de nitrógeno al reactor, el polímero se lleva a un tanque de extrusión. El material fundido se extrude en cables o hebras a través de un spinnerette, se enfrían en un baño de agua y se cortan en gránulos. Los humos generados durante esta etapa se colectan y se envían a una planta de tratamiento (BREF, 2007d).

Ya que no toda la caprolactama se convierte en polímero, los gránulos se lavan con agua desmineralizada caliente a contracorriente. Después del lavado, el agua conteniendo altas concentraciones de caprolactama y otros residuos, se envía a una unidad de recuperación para reusar ambas sustancias (el agua y la caprolactama). Los gránulos lavados se envían a un secador (referido también como reactor de secado) que opera con nitrógeno caliente, que entrega los gránulos a un sistema neumático de transporte que los lleva a un silo de almacenamiento. La siguiente figura muestra un esquema del proceso antes descrito (BREF, 2007d).

MANUFACTURA DE LA POLIAMIDA 66

Proceso general

Aun cuando otras poliamidas han ido ganando importancia en el mercado mundial para aplicaciones particulares, la poliamida 6 y la 66 representan el 90% de la producción de poliamidas (AMPE, 2004).

La materia prima principal para producir la PA66 es una solución acuosa de una sal orgánica obtenida por la reacción de la 1,6 hexametilendiamina y el ácido 1,6 hexanodicarboxílico, también llamada sal AH, sal 66 o sal de nylon (BREF, 2007d).

La sal de nylon se prepara en solución homogénea de 52 a 53% de concentración. El producto es sensible al oxígeno por lo que se mantiene en tanques de almacenamiento con atmósfera de nitrógeno. La PA66 se manufactura mediante la polimerización de la sal de nylon (monómero) en la solución. Se pueden producir diferentes grados de polímero, con características que dependen del procesado posterior y de la aplicación especifica del producto. Algunos de los grupos de productos en donde la PA66 está involucrada son los textiles, carpetas, fibras industriales, resinas de ingeniería entre otros. Por lo general, la PA66 se puede producir mediante dos tipos principales de procesos (AMPE, 2004):

- Polimerización en continuo,
- Polimerización por lotes.

Para obtener un polímero con un alto peso molecular, se requiere una etapa más conocida como “post polimerización en estado sólido” (AMPE, 2004).

Polimerización en continuo

La solución de sal de nylon se alimenta al reactor al tiempo que se convierte mediante una serie de reacciones en PA66. Este proceso es más adecuado para producir un solo tipo de producto en cantidades mayores (o masivas) como la PA66 estándar (de viscosidad media) o la PA66 para hilos. El filamento del material puede obtenerse en una planta de fibras integrada a la de polimerización (BREF, 2007d).

La sal de nylon proveniente del tanque de almacenamiento, con una concentración de 52% y 65ºC se bombea a un espesador calienta la solución a 110ºC para concentrarla hasta el 72% en peso. El vapor de agua que sale se condensa posteriormente y se almacena en un tanque (BREF, 2007d).

La solución de sal concentrada se bombea a través de una secuencia de precalentadores hasta llegar a los 212ºC antes de entrar al reactor de polimerización. Éste es un tubería que trabaja a 18bar, dividida en diferentes zonas (normalmente son 3) que operan a diferentes temperaturas, de 212 a 250ºC (BREF, 2007d).

Mientras el material pasa por la tubería de reacción (el reactor), la condensación entre los dos componentes (monómeros) empieza y la sal de nylon es convertida gradualmente en la PA66 y agua. Para incrementar la conversión a favor del pre polímero, se remueve el agua (como vapor) del reactor, arrastrando algo de la hexametilendiamina lo que se compensa con una adición de ésta posteriormente (BREF, 2007d).

El proceso de salida del agua y el grado de polimerización son aspectos de control mediante parámetros de temperatura y presión. A la salida del reactor, la corriente de polímero se despresuriza en un tanque (flasher). En éste, la temperatura se eleva hasta 280ºC y la presión cae hasta 1bar. El vapor producido se separa del polímero en un ciclón o alguno otro dispositivo apropiado y condensado posteriormente con agua de enfriamiento (BREF, 2007d).

La viscosidad final deseada es obtenida en una etapa de final de terminado en donde a 285ºC el agua residual se elimina y se llega a un peso molecular promedio adecuado. Si el material no está destinado a formar fibras, se extrude a través de un spinnerette en hebras que son enfriadas con agua y granuladas en una cortadora. Los gránulos húmedos del polímero son recogidos y almacenados temporalmente antes de ser enviados a las unidades de secado donde la PA66 se somete a un flujo de nitrógeno. Los gránulos secos se llevan mediante un sistema neumático a silos de almacenamiento (BREF, 2007d).

El agua condensada, generada en diferentes etapas del proceso se colecta en un tanque y luego se envía a un tanque principal de agua de desecho. Los venteos de este tanque se conectan a un colector de venteos principal de donde se envían a un lavador (con agua) para reducir la carga de contaminantes antes de descargarlos a la

atmósfera. La siguiente figura muestra un diagrama de flujo de proceso simplificado del proceso antes descrito (BREF, 2007d).

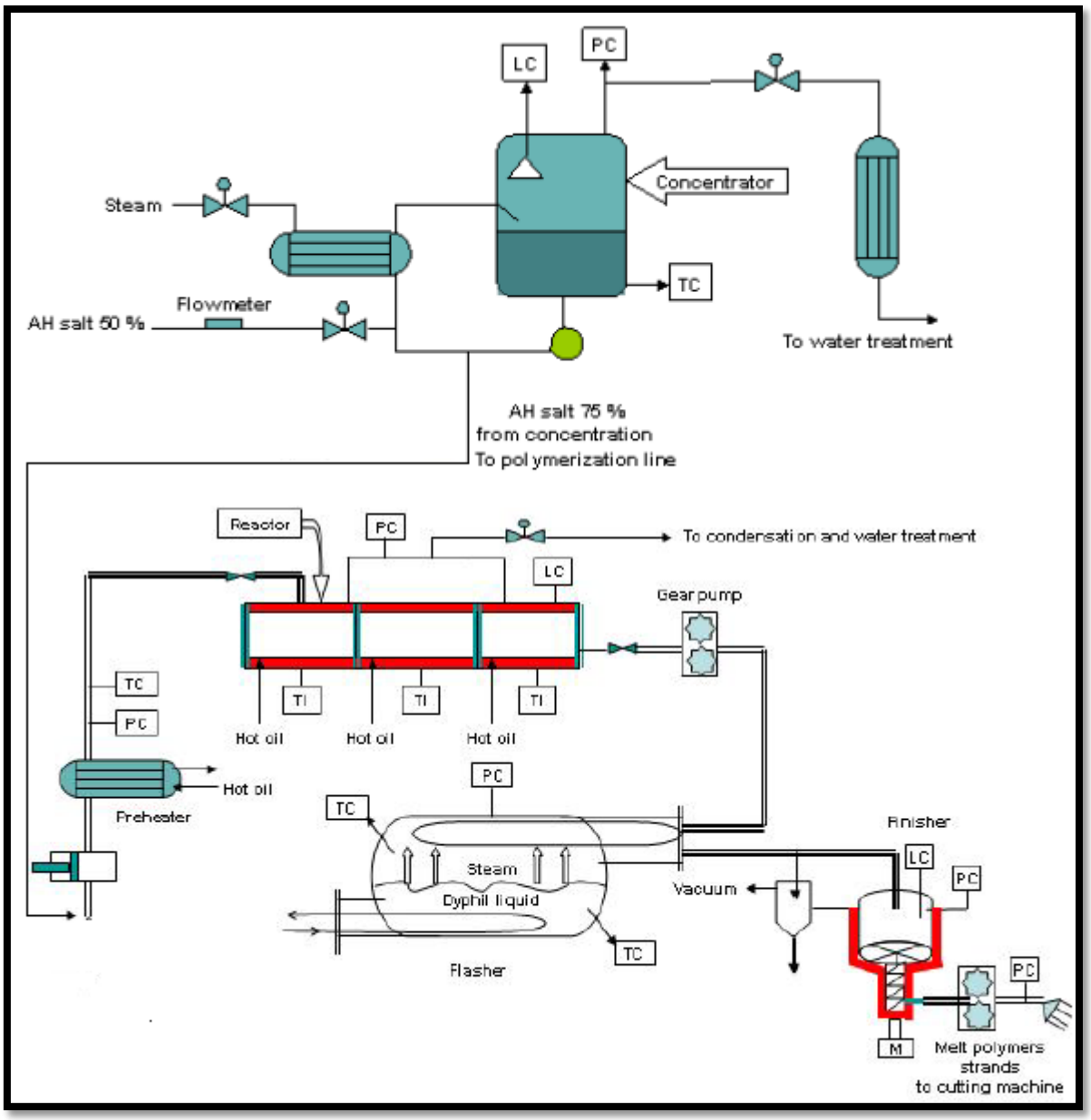


Figura 94. Diagrama de flujo de proceso de polimerización en continuo para obtener la poliamida 66 (PA66), modificado de (BREF, 2007d)

Polimerización por lotes

La polimerización por lotes se realiza en reactores de tipo autoclave que operan en un ciclo de fases con incrementos de temperatura donde el tiempo de residencia y presión se ajustan cuidadosamente para llevar a cabo la reacción en la forma

deseada. El diseño de la planta toma en cuenta la optimización de la secuencia de las diferentes autoclaves, dando mejor continuidad a la producción. La baja producción por cada lote y la gran flexibilidad del proceso, hace de este proceso el más adecuado para la producción de materiales especiales. También es adecuado para producir copolímeros (AMPE, 2004).

La solución acuosa de la sal de nylon con una concentración de 52 a 53% en peso es la materia prima para la PA66. Debido a las características del proceso y las propiedades deseadas en el producto final, se adicionan otros insumos como agentes antiespumantes, reguladores de peso molecular, lubricantes entre otros. La naturaleza y cantidad de éstos dependen de la aplicación final del material polimerizado, especialmente el regulador de peso molecular (generalmente un ácido carboxílico), que es responsable de la viscosidad también (BREF, 2007d).

La polimerización por lotes se hace en autoclaves donde la sal de nylon se transfiere desde los tanques de almacenamiento, ahí se polimeriza a diferentes presiones y temperaturas (en el ciclo ya citado). La secuencia de operación es dispuesta primero para evaporar el agua de la solución y concentrarla (hasta el 70% en peso aproximadamente), luego sigue un calentamiento continuo que eleva la temperatura y la presión. Bajo estas condiciones empiezan las reacciones de polimerización. Para permitir que estas prosperen, el agua es removida del seno de la reacción en forma de vapor mediante válvulas de control que mantienen una presión constante. Cuando la temperatura de la corriente llega a 275ºC la presión se hace disminuir gradualmente hasta la atmosférica. La tasa de despresurización es un parámetro crítico para la calidad del material deseado y actualmente se controla totalmente por medio de un software especializado (BREF, 2007d).

En esta etapa, la viscosidad deseada del polímero se alcanza manteniendo al material en una condición de estado estacionario por un tiempo determinado. La presión durante esta etapa de terminado, es ligeramente mayor a la atmosférica o es de vacío, dependiendo del proceso y la presencia de catalizadores. Posteriormente la autoclave se presuriza y el producto fundido se extrude a través de un spinnerette en hebras gruesas, los cuales son inmediatamente enfriados y cortados en gránulos. En una planta actual, todos los parámetros de proceso están bajo el control y supervisión de sistemas de control distribuido (DCS por sus siglas en inglés) (BREF, 2007d).

Los gránulos separados del agua y se almacenan temporalmente y, según el tipo de producto, se envían mediante un sistema neumático a diferentes pos tratamientos. Estos pueden incluir el secado de la PA66 hasta un grado de humedad predeterminado o la post polimerización en estado sólido. Este último sirve para generar otro tipo de material de mayor viscosidad y mayor peso molecular usado en aplicaciones especiales. Estas dos operaciones se pueden hacer por lotes o en continuo, pero en todos los casos, es indispensable evitar el contacto con el oxígeno para evitar la degradación del polímero. En el proceso continuo, se puede sustituir el uso de nitrógeno por el de vacío, sobre todo para retirar pequeñas cantidades de agua (BREF, 2007d).

Los gránulos de PA66 de diferentes grados, se envía a silos de almacenamiento distintos mediante transportadores neumáticos. Todo el vapor de agua retirado de las autoclaves durante la polimerización se condensa y se envía a un tanque. Esta agua luego se envía a un tanque principal de agua de desecho para homogeneizarla antes de enviarla a tratamiento (BREF, 2007d).

Las emisiones gaseosas generadas en el proceso (llenado, desalojado con nitrógeno y despresurización de las autoclaves), junto con los venteos del sistema de condensación del agua de proceso y otros gases de puntos de succión de diferentes áreas de trabajo se juntan y se alimentan a un lavador (scrubber) antes de ser liberados a la atmósfera por medio de una chimenea (BREF, 2007d).

Los niveles de contaminantes en el agua de lavado se controlan mediante una purga del circuito. El agua de desecho (de purga) se une con el resto de agua que alimenta la planta de tratamiento. La siguiente figura ejemplifica el proceso antes descrito (BREF, 2007d).

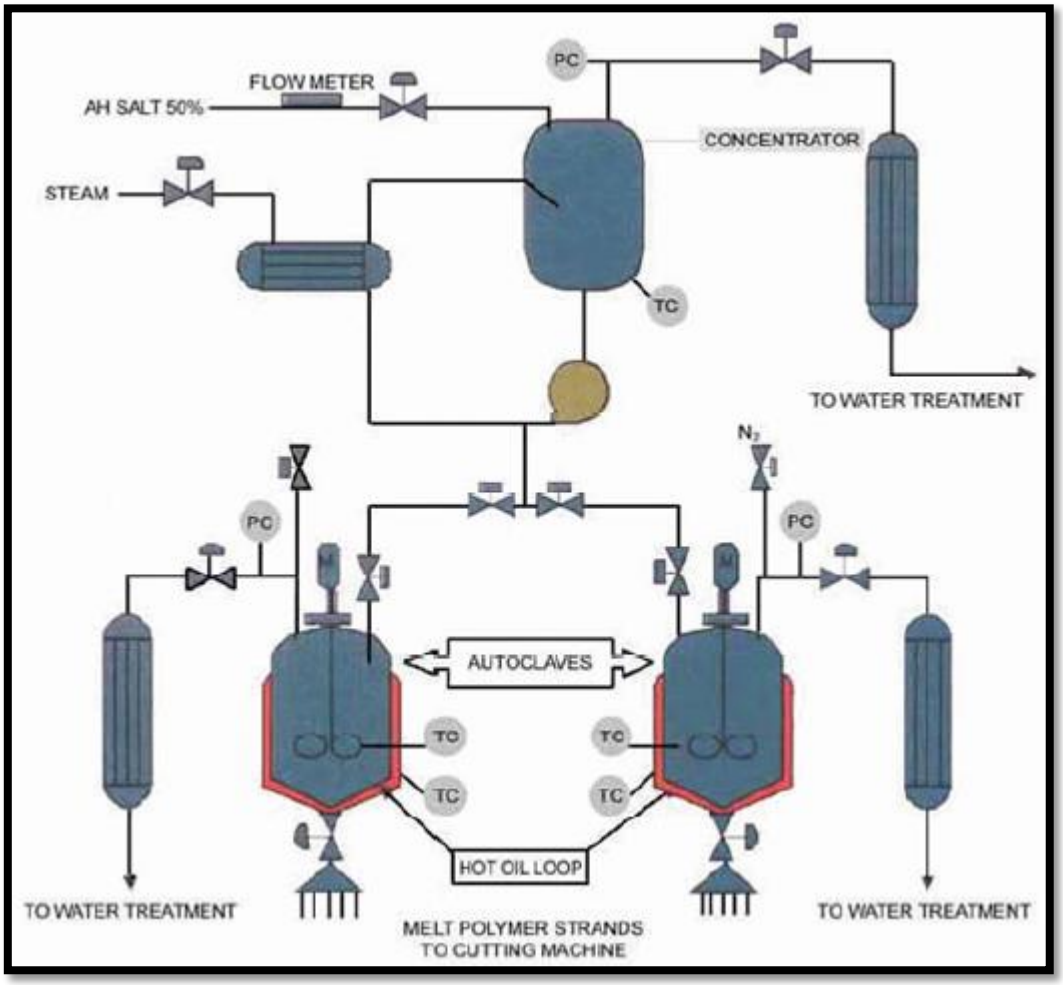


Figura 95. Diagrama de flujo de proceso por lotes para la obtención de PA66. Modificado de (BREF, 2007d)

CONSUMOS GENERALES DE LA MANUFACTURA DE POLIAMIDAS (PA6 Y PA66)

Notas generales

Energía

El proceso de síntesis requiere de energía térmica y eléctrica, vapor y un medio de transferencia térmico, así como agua de enfriamiento, un sistema de ventilación y aire acondicionado para el caso de la fabricación de fibras. La instalación de una planta de cogeneración de energía eléctrica es una opción aunque aumenta las emisiones de gases contaminantes al medio ambiente (AMPE, 2004).

Agua

Normalmente se usan grandes cantidades de agua para enfriamiento. Se usa preferentemente agua fresca de cuerpos superficiales o pozos, la cual hace una sola pasada y luego se descarga al mismo cuerpo de agua a una temperatura mayor. En los casos en donde no se cuente con suficiente agua se instalan ciclos cerrados con torres de enfriamiento de agua, lo que ocasiona un mayor gasto de energía. Algunas plantas cuentan con sistemas semi cerrados con torres de enfriamiento también que disminuyen la temperatura de descarga del agua usada (AMPE, 2004).

Consumos por tipo de producto y proceso de síntesis

En el siguiente recuadro se muestra el resumen de los consumos totales de energía, agua y materias primas por tonelada de producto obtenido.

Recuadro 67 Consumo de materias primas, energía y agua en la producción de poliamidas en general. Tomado de (BREF, 2007d) con información de (AMPE, 2004)

		PA6				PA66			
		Proceso continuo		Proceso por lotes		Proceso continuo		Proceso por lotes	
Consumo de	**Unidad**	**Min**	**Max**	**Min**	**Max**	**Min**	**Max**	**Min**	**Max**
Energía total	**MJ/ton**	6500	7000	4500	10000	5300	6600	3300	7700
Agua	**Ton/ton**	11.6	25	2.6	32.4	1.3	2.9	2.1	46
Caprolactama	**Ton/ton**	1	1.15	1	1.13				
Sal AH	**Ton/ton**					1.160	1.163	1.163	1.180

Nota: todas las unidades son por tonelada de producto

IMPACTO AMBIENTAL DE LA MANUFACTURA DE POLIAMIDAS (PA6 Y PA66)

Notas

Emisiones al aire

Para la producción de PA6 la principal emisión ocurre durante el corte del polímero, los gases o vapores incluyen caprolactama, que puede ser fácilmente removida en las torres de lavado. Otras emisiones (fugitivas o difusas) pueden evitarse mediante sellos hidráulicos. Durante la extrusión también pueden generarse COVs principalmente de caprolactama. Si se usan otros hidrocarburos como aditivos en

este proceso dependiendo de su naturaleza y cantidad, también pueden estar presentes (AMPE, 2004).

Si se usa aceite térmico como medio de calentamiento, también puede haber emisiones (difusas principalmente) de este hidrocarburo, normalmente las zonas de trabajo tienen extractores y filtros de carbón activado para eliminarlas, como alternativas se tiene la incineración de estas emisiones en un quemador elevado y el uso de vapor de calentamiento (AMPE, 2004).

Para el caso de la producción d PA66 los principales puntos de emisión al aire son los siguientes (AMPE, 2004):

- Los venteos del circuito del condensado de proceso,
- El nitrógeno usado para el secado del producto y la inertización del equipo,
- Los gases de combustión generados en los calentadores del circuito de aceite térmico,
- El aire usado para el secado previo de la PA66 después del corte y para el transporte neumático de los gránulos a los silos de almacenamiento.

Los contaminantes presentes son principalmente COVs de las sustancias químicas usadas en el proceso (caprolactama y aceite térmico principalmente), los gases de combustión de los calentadores no tienen contacto con el producto o sustancias del proceso, por lo que dependen principalmente del combustible usado. (Se prefiere el gas natural). El aire de desecho usado para el sistema neumático y para el pre secado puede contener pequeñas cantidades de COVs también, la presencia de partículas sólidas es muy escasa (o nula) (AMPE, 2004).

Emisiones al agua

En la manufactura de la PA6 se recicla casi toda el agua de proceso (usada en la polimerización), una pequeña parte se purga y por consecuencia, se repone con agua fresca. Los contaminantes presentes son la caprolactama (menos del 0.1% en peso), diamina, ácido dicarboxílico, hidróxido de sodio y ácido clorhídrico (restos de NaCl), los dos últimos provenientes usados en el sistema de desmineralización del agua. Trazas de otros aditivos en casos de producción de materiales especiales. El agua de desecho también proviene del sistema de control de emisiones gaseosas y del extrudido en el spinnerette (si es que se usa). Las aguas se tratan generalmente mediante procesos biológicos que incluyen etapas de biontrificación y de biodenitrificación (AMPE, 2004).

En el caso de la manufactura de la PA66, el agua de reacción generada en la polimerización y la de solución de la sal de nylon (cerca de 1.2ton/ton de sal), ambas eliminadas (del proceso) como vapor, puede arrastrar contenido orgánico (ciclopentanona y hexametilendiamina principalmente) e inorgánico (amoniaco principalmente). En el caso de la producción de materiales especiales o copolímeros (como los CPA6/66) los contaminantes pueden incluir aditivos volátiles. La cantidad

de los contaminantes dependen de los parámetros del proceso, de la tecnología usada y del arreglo de la planta también. Adicionalmente, pequeñas cantidades de agua de desecho se pueden generar por el lavado de gases. Las operaciones de limpieza generan volúmenes de agua de desecho adicional (AMPE, 2004).

En ambos casos, las aguas de desecho son susceptibles de tratamiento biológico aunque éste necesita integrar etapas de bionitrificación y biodenitrificación. El agua tratada se puede reciclar a la planta si se añade una etapa de filtrado de membrana después de todo el tren de tratamiento biológico. El agua de proceso utilizada va de 1 a 3m^3, que en proporción puede ser mucho menor a la de enfriamiento (el consumo de ésta ultima varía mucho más) (AMPE, 2004).

Residuos sólidos

Los residuos sólidos de la PA6 normalmente se reciclan al proceso, solo una pequeña cantidad de ellos va a un vertedero. Los residuos peligrosos se producen principalmente durante el mantenimiento (solventes para limpiar los reactores antes del arranque después de un período de inactividad prolongado) (AMPE, 2004).

Otros desechos son resinas usadas para el equipo de desmineralizado y el lodo del tratamiento biológico. Los residuos de materiales de empaque aunque estos son usados en pequeñas cantidades ya que las materias primas y productos se transportan principalmente en carros tanque (AMPE, 2004).

Ruido

Los principales puntos de ruido en el proceso de polimerización son de la sección de corte, los ventiladores de nitrógeno y el sistema de transporte neumático del polímero, así como la torre de enfriamiento y la planta generadora de energía eléctrica (si las hay). Otras fuentes, como la sección de extrusión y sistema de ventilación se instalan en edificios cerrados (AMPE, 2004).

Niveles de emisión reportados

En el siguiente recuadro, se resume la información obtenida sobre emisiones a la atmósfera, al agua y la generación de residuos sólidos derivados de la síntesis de poliamidas. (No incluye la producción de fibras textiles, de ingeniería o especiales).

Recuadro 68. Principales emisiones de contaminantes en la producción de poliamidas en general. Tomado de (BREF, 2007d) con información de (AMPE, 2004)

		PA6				PA66			
		Proceso continuo		Proceso por lotes		Proceso continuo		Proceso por lotes	
Aire									
Caprolactama	**g/ton**	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.
Aceite térmico	**g/ton**	30	35	0	0	S.D.	S.D.	0	2
VOC	**g/ton**	30	35	0.23	95.6	200	412	15	70
Polvos/aerosoles		S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	0.16	2
Agua									
DQO	**g/ton**	4300	9982	483	7600	8000	11000	3045	14100
Caprolactama	**g/ton**	6	10	0.068	49.8	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.

		PA6				PA66			
		Proceso continuo		Proceso por lotes		Proceso continuo		Proceso por lotes	
Residuos sólidos									
De polímero	**kg/ton**	0	0	5	6	0	0	0	5.5
Peligroso	**kg/ton**	0.2	0.55	0	1.2	S.D.	S.D.	0.03	1.2
Otros no pel	**kg/ton**	3	3.5	7	34.7	3	3	1.8	7.3
Ruido									
En planta	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	60	65	60	65
En límite de p.	**dB**	59.9	65	50	70	50	55	50	55

Nota: todas las unidades son por tonelada de producto.
Nota 2: En las emisiones al agua, una alta DQO corresponde a plantas con sistema de disminución de COVs
Nota 3: El valor de "0" en la generación de residuos de polímero significa que todo se recicla
Nota 4: Las emisiones al aire de aceite térmico y caprolactama (ambos consideradas como COVs) están incluidas en la emisión total de COVs
Nota 5: La DQO incluye a la caprolactama y otros contaminantes orgánicos.
Nota 6: La DQO es la cantidad de gramos de oxígeno usado para oxidar completamente la materia orgánica presente, la caprolactama en el agua simplemente representa los g/ton de producto de este compuesto presentes en las descargas)
Nota 7: S.D. significa que no hay dato disponible

FIBRAS SINTÉTICAS

Existen 3 grandes grupos de fibras actualmente, las naturales (seda, algodón, lino, lana etc.), las semisintéticas (derivadas de la celulosa como la viscosa y el acetato de celulosa) y las sintéticas (nylon, poliésteres, acrílicos, modacrílicos, poliolefinas). Los 6 productos de los dos últimos grupos constituyen más del 99% de la producción de fibras (no naturales) en los Estados Unidos de América (USEPA, 1993b).

DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DE FIBRAS

Las fibras semisintéticas se obtienen a partir de materiales poliméricos naturales como la celulosa. Las fibras verdaderamente sintéticas son obtenidas a partir de la polimerización de pequeñas unidades (monómeros) en cadenas mucho mayores. La fibra es otra manera de utilizar y aprovechar muchos materiales que también están presentes de otras maneras en la actualidad (productos moldeados, recubrimientos, placas, láminas etc.) (USEPA, 1993b).

Se forman al hacer pasar el polímero (material viscoso) o solución de polímero a través de pequeños orificios de una placa llamada "spinnerette" para solidificarlas o precipitar el material inmediatamente para conformar el filamento. La figura siguiente muestra el detalle del "spinnerette" (USEPA, 1993b).

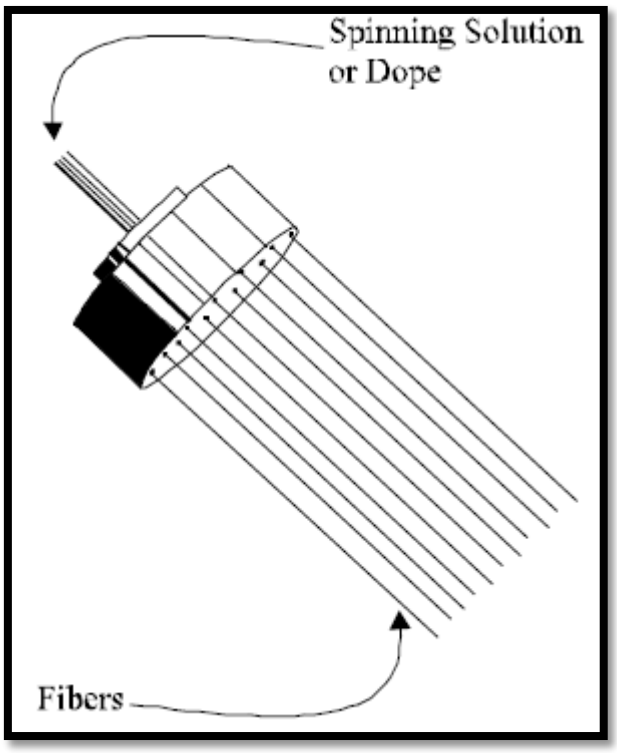


Figura 96. Detalle del spinnerette, usado en la industria para hacer fibras semisintéticas (como el rayón y acetato de celulosa) y sintéticas (como los poliésteres, poliamidas, polietileno, polipropileno). Arte tomado de (USEPA, 1993b)

El material se extrude a través de esta pieza para general el filamento primario, posteriormente este se somete a otras etapas de proceso para conformar el producto final.

Las fibras sintéticas y semisintéticas se producen típicamente mediante 2 métodos claramente diferenciados que son con solvente y con material fundido. El primero usa grandes cantidades de solventes orgánicos, los cuales se recuperan por razones económicas y ambientales, para disolver el polímero en una solución adecuada para la extrusión, el segundo utiliza calor para fundir el polímero y convertirlo en un fluido viscoso adecuado para la extrusión. Dentro de la extrusión con solvente se tienen la realizada en base seca y en base húmeda. Un tercer método conocido como "de reacción" se usa en algunos pocos casos y consiste en llevar a cabo las reacciones químicas de formación del polímero al mismo tiempo en el que se realiza la extrusión, estas reacciones pueden continuar una vez que el filamento se forma hasta formar la estructura final. (USEPA, 1993b) La siguiente figura muestra los principales procesos antes mencionados para formar los filamentos primarios de las fibras y el procesado posterior.

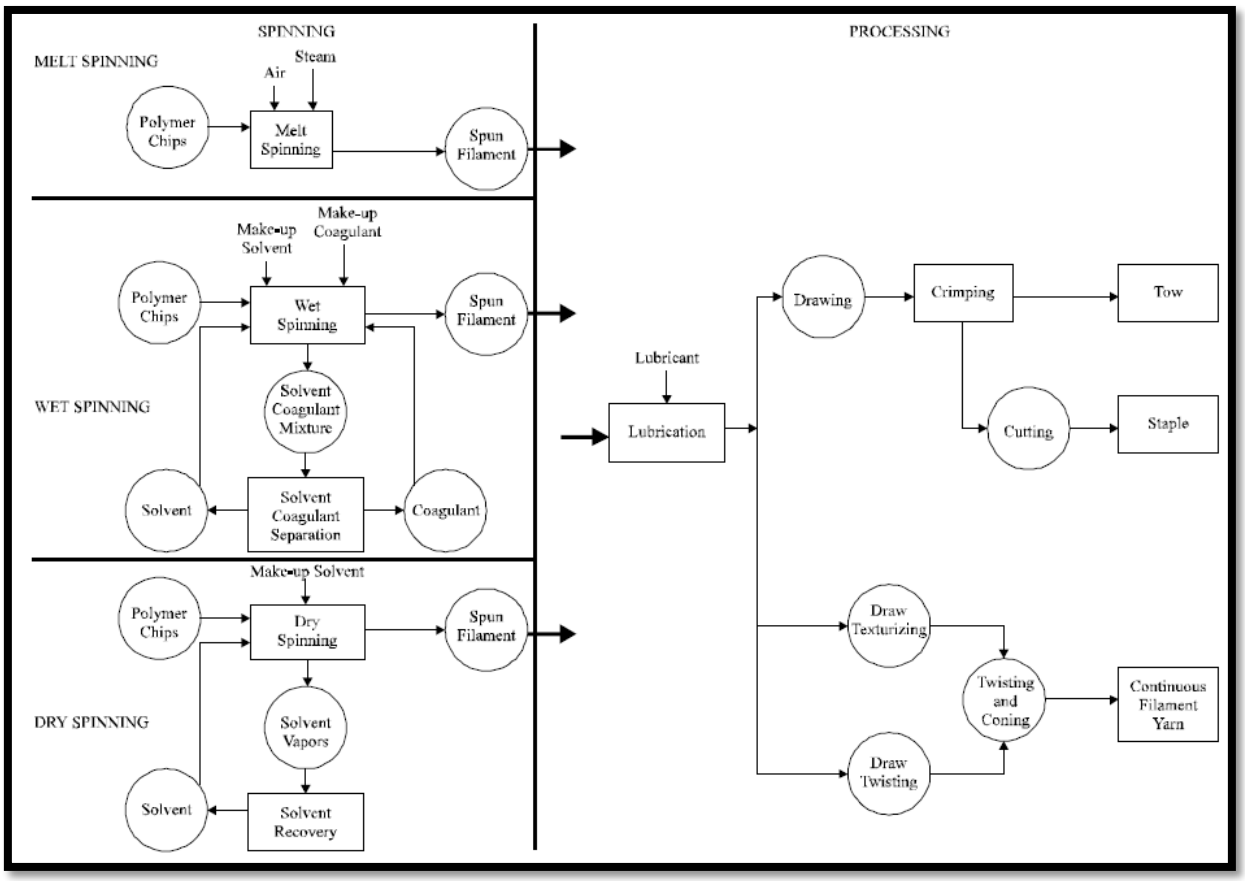


Figura 97. Principales procesos de formación de fibras semisitéticas y sintéticas en la industria y procesado posterior. Arte tomado de (USEPA, 1993b)

La elección del proceso para un tipo particular de polímero se basa en el punto de fusión del polímero, su estabilidad, solubilidad en solventes y otras propiedades. Generalmente la planta que hace las fibras está integrada a la que sintetiza el material por lo que estas propiedades se conocen bien y se aprovecha el estado del polímero recién sintetizado para directamente pasar a la formación de la fibra (USEPA, 1993b).

Después de que el filamento primario es formado, prosigue con una serie de tratamientos para lograr las propiedades deseadas en el producto. Estos tratamientos o procesado posterior puede incluir el estirado, lubricación, corrugado, estabilización dimensional térmica, cortado y torcido. La fibra final (producto) puede ser clasificada como cuerda (en inglés “tow”), en segmentos (de cuerda o en “staple” que son generalmente de 1 a 6 pulgadas de largo que luego son torcidas), o en filamento secundario continuo (“yarn” o más propiamente “continous filament yarn” que se forma con la unión de entre 15 a 100 filamentos primarios). En el recuadro siguiente se muestra una relación entre los procesos de formación de fibras y los polímeros que suelen usarse en cada uno (USEPA, 1993b).

Recuadro 69. Relación entre el proceso de formación del filamento y los polímeros en los que se utilizan para hacer la fibra correspondiente. Con información de (USEPA, 1993b)

Proceso de formación del filamento	Material usado generalmente
Extrusión en caliente	Poliésteres
	PA6 (o Nylon 6)
	PA66 (o Nylon 66)
	Poliolefinas (diversos tipos y grados de polietileno y polipropileno y copolímeros)
Extrusión con solvente base seca	Acetato de celulosa
	Triacetato de celulosa
	Acrílico
	Modacrilico
	Vinyon
	Spandex (poliuretano con cadenas de poliéster, poliamidas y/o poliglicoles)
Extrusión con solvente base húmeda	Acrílico
	Modacrilico
Extracción reactiva (con reacción química	Spandex
	Viscosa (o rayón)

Extrusión en caliente

Utiliza calor para fundir el material hasta formar un fluido adecuado. Este tipo de proceso se usa para materiales que no se descomponen o degradan a las temperaturas necesarias para la extrusión. Los gránulos u hojuelas del polímero se funden por diversos métodos, actualmente se prefiere hacerlo en un extrusor de tornillo calentado con resistencias eléctricas, muchas veces aprovechando la energía que trae el material recién sintetizado. Algunos procesos incluyen durante la extrusión una atmósfera inerte de nitrógeno por lo general. Otros sistemas y máquinas de extrudido también se usan según la tecnología existe y en la elaboración de fibras con características específicas. La adición de lubricantes y aceites de acabado se aplican también durante la extrusión (USEPA, 1993b).

Dado que este proceso no utiliza solventes, la emisión de COVs es significativamente menor que el observado en los otros procesos. Los lubricantes y aceites se adicionan para hacer más fácil el procesado y manejo posterior de las fibras y para darle propiedades deseadas (como supresión de la electricidad estática). Estos aditivos se pueden vaporizar y condensar para formar aerosoles que pueden generarse y liberarse en etapas posteriores o postratamientos como el estirado (para hacerlas más resistentes y evitar que se encojan en etapas siguientes), lubricación, corrugado (para el caso de las fibras sintéticas consiste en establecer ondulaciones y ángulos para simular las propiedades de las fibras naturales), estabilización dimensional térmica (conocida en la industria como “heat setting”), cortado y torcido (USEPA, 1993b).

Extrusión con solvente base seca

El polímero a extrudir se encuentra disuelto en un solvente orgánico. Esta solución se mezcla con aditivos diversos y luego se filtra para producir la solución viscosa de polímero a extrudir, referida como “dope” (for spinning). La solución de polímero se extrude a través del spinnerette generando los filamentos primarios. El solvente que contienen se evapora en una corriente de gas o vapor facilitando su solidificación, los cuales continúan su tratamiento posterior según se requiera. Este proceso se usa para hacer fibras de polímeros que son solubles en algún solvente como el acetato de celulosa, acrílicos y modacrílicos. La figura siguiente ejemplifica y resume este proceso adecuadamente (USEPA, 1993b).

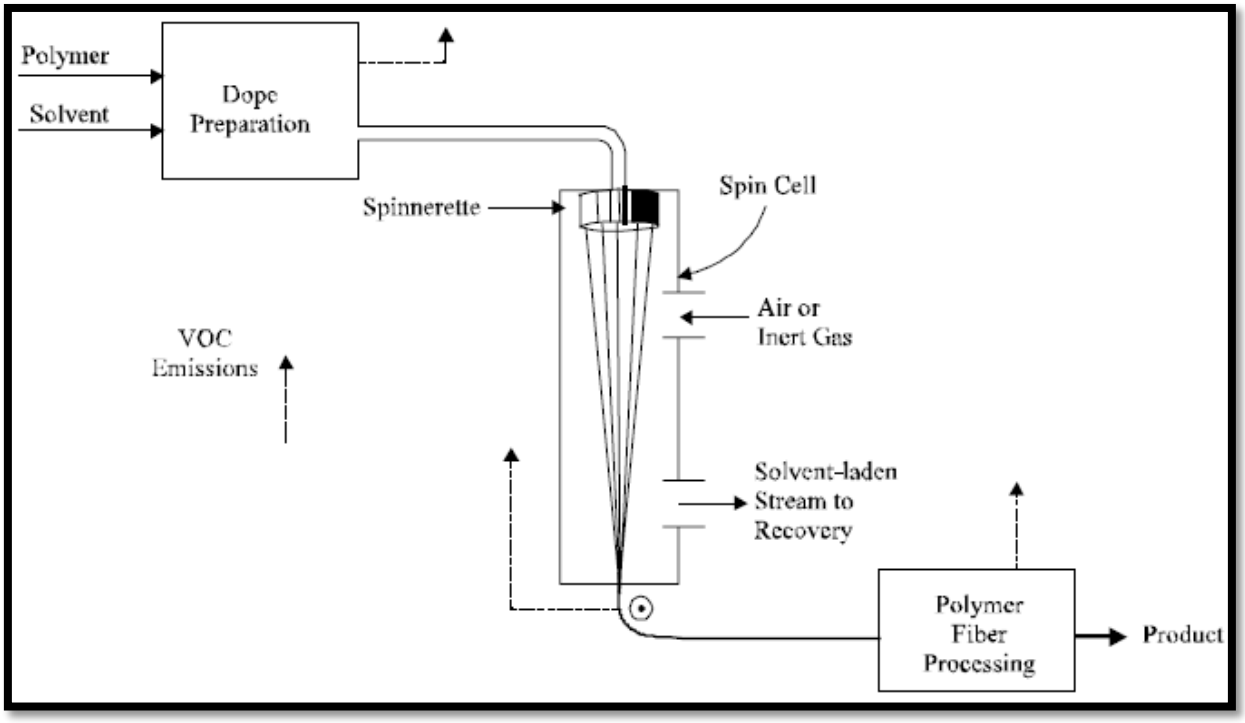


Figura 98. Proceso de extrusión de fibras con solvente y base seca, usando una corriente de aire, gas inerte y/o vapor para retirar el solvente de la fibra primaria recién formada. Arte tomado de (USEPA, 1993b)

Este proceso puede emitir grandes cantidades de COVs por unidad de masa de producto. Los contaminantes que se pueden encontrar en estas emisiones son restos del monómero (o los monómeros), solventes orgánicos (dimetil formamida (DMF), dimetil acetamida (DMAc), acetona entre otros), aditivos y otros compuestos orgánicos usados en el procesado de la fibra. El solvente no recuperado suele ser el contaminante más abundante. Los puntos de emisión principales son durante el extrudido y en el secado de la fibra. Otros puntos son la disolución del polímero, el mezclado de la solución y el filtrado de ésta. En el procesado de la fibra puede haber emisiones en el estirado, lavado y corrugado, así como durante la recuperación del solvente (USEPA, 1993b).

Extrusión con solvente base húmeda

Este proceso también utiliza un solvente para disolver el polímero y preparar la mezcla para extrusión (dope). Es muy parecido al anterior, siendo la mayor diferencia que las fibras primarias formadas se extruden a través de spinnerettes inmersos en un baño de precipitación que contiene un coagulante (o agente de precipitado) como el agua o una solución de DMAc (dimetil acetamida) cuya función eliminar el solvente contenido en la fibra. La coagulación del polímero ocurre gracias a la difusión del solvente en el medio (solución de coagulación) y la difusión de ésta en el filamento (USEPA, 1993b).

En este proceso además de los solventes inorgánicos también se utilizan ácidos inorgánicos débiles (como el cloruro de zinc o tiocianato de sodio). El filamento formado, al igual que en los casos anteriores es susceptible de recibir tratamientos posteriores para mejorar sus propiedades. En la figura siguiente se resume el proceso antes descrito (USEPA, 1993b).

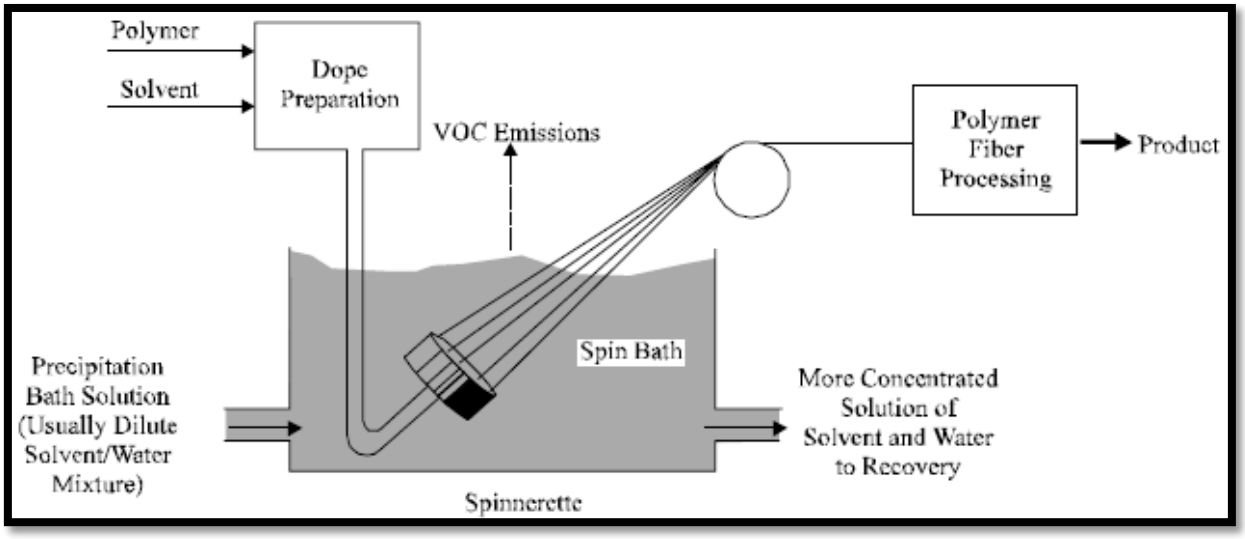


Figura 99. Proceso de extrusión de fibras con solvente y base húmeda, usando una solución coagulante para retirar el solvente de la fibra primaria recién formada y darle firmeza. Arte tomado de (USEPA, 1993b)

Las emisiones de contaminantes al aire en este proceso son similares a los del proceso anterior en los casos en donde se usen solventes orgánicos. En los casos en donde se usen solventes y sales inorgánicas, no habrá emisión de COVs a excepción de las generadas por el monómero residual, siendo las emisiones mucho menores (USEPA, 1993b).

Extrusión reactiva

Como en los procesos de extrusión con solventes, éste inicia con la preparación de la mezcla de extrusión (dope). La extrusión se realiza igual que en los anteriores pero la diferencia principal es que durante el proceso, es cuando ocurren las reacciones químicas que forman el polímero y generalmente continúan ya que el filamento ha sido formado hasta darle la consistencia deseada. Típicamente estas fibras requieren

de una etapa de secado y de adición de lubricantes y en ocasiones de agentes que intervienen en estas reacciones. Igual que el proceso de extrusión con solventes, tiene dos variantes, el de base seca y el de base húmeda. Las emisiones son parecidas al proceso de extrusión con solventes base seca y húmeda respectivamente (USEPA, 1993b).

Cardado

Por lo regular, antes de los tratamientos antes mencionados, los filamentos recién formados en cualquiera de los casos anteriores, son recogidos por una guía para unirlos y producir un filamento continuo secundario. Usualmente éste se compone de 15 a 100 filamentos (USEPA, 1993b).

Embobinado

Una vez formado, el filamento primario se enrolla para formar bobinas o se somete a tratamientos posteriores para darle características y propiedades deseadas por el cliente o aplicación final (USEPA, 1993b).

Sistemas de recuperación de solvente

Por cada tanto de fibra producida se utiliza un tanto de polímero y 3 tantos de solvente en el caso de la extrusión con solventes. Actualmente se recupera cerca del 94 al 98% del solvente usado. Los sistemas de recuperación de solventes incluyen absorción, adsorción, condensación y destilación específicos para el proceso de manufactura de la fibra en particular. Por ejemplo, la destilación es típica en procesos de extrusión con solventes base húmeda para recuperar el solvente liberado en el baño de coagulación, estirado y lavado, mientras que los condensadores o lavadores son típicos en el proceso de extrusión base seca. Los sistemas de recuperación de solventes son a su vez fuentes de emisiones al medio ambiente también (USEPA, 1993b).

La mayor parte de los COVs emitidos durante la etapa previa al extrudido (la preparación de la mezcla por ejemplo) y del procesado posterior (lavado, estirado, corrugado etc.) no son recuperados para reciclarse. En muchos casos, las emisiones de estas operaciones son capturadas en campanas de gases o aisladas para evitar que los trabajadores se expongan a ellas. A pesar de ser capturadas, finalmente salen al medio ambiente aunque en cantidades mucho más pequeñas que las emisiones generadas durante el extrudido. Los flujos de aire relativamente altos requeridos para reducir las concentraciones de los vapores de solventes y monómero en el área de trabajo a niveles aceptables por las regulaciones de salud y seguridad laboral hacen que la recuperación una operación económicamente no atractiva por lo que por lo general no se lleva a cabo (USEPA, 1993b).

Las emisiones de COVs provenientes de la manufactura de fibras sintéticas provienen principalmente de aquellas que utilizan la extrusión con solventes. Estos procesos, aunque representan cerca del 20% del total de la industria, generan cerca

del 94% de las emisiones totales de COVs. Las emisiones de partículas son relativamente bajas comparadas con el orden de magnitud de las correspondientes a COVs de solventes. Las emisiones contaminantes correspondientes en la síntesis del polímero no se consideran a parte de las manifestadas en la elaboración propia de la fibra (USEPA, 1993b).

Como complemento se muestran los procesos de elaboración de varios tipos de fibras.

MANUFACTURA DE FIBRAS DE POLIÉSTER

El polietilen tereftalato (PET) es un polímero producido a partir del etilen glicol y el dimetil tereftalato (DMT) o el ácido tereftálico (TPA). El filamento secundario continúo y por segmentos (staple), son manufacturados mediante extrusión térmica directamente del proceso de polimerizado o a partir de hojuelas o gránulos del material previamente sintetizado. El filamento se forma al salir del spinnerette a presión y se solidifica mediante el soplado de aire frio apenas salen de este equipo. Luego los filamentos son llevados hacia abajo hacia las etapas de acabado en donde adquieren las propiedades necesarias y finalmente se cardan, hilan y se enrollan en bobinas. El proceso posterior, normalmente es más detallado y lleva tiempo y espacio, por lo general se localiza a cierta distancia de la producción del filamento primario y dependiendo del producto deseado, pueden incluirse etapas como la lubricación, estirado, corrugado, estabilización dimensional térmica y corte en segmentos de cuerda (stapling). En la figura siguiente se muestra un proceso completo de producción de fibras de PET (USEPA, 1993b).

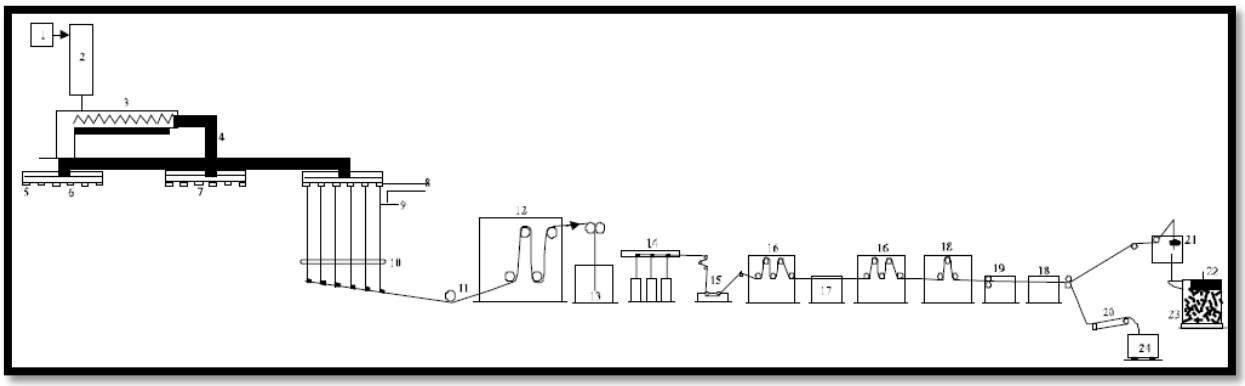


Figura 100. Manufactura de fibras de PET. Arte modificado de (USEPA, 1993b).

En la figura anterior se pueden observar unos números que corresponden a las siguientes etapas o equipos de proceso usados para conformar la fibra de PET, estas/estos son las siguientes:

1.- Hojuelas de polímero
2.- Secador
3.- Extrusor
4.- Surtidor
9.- Columna de filamentos, (solidificación)
10.- Aplicación de terminado
11.- Cuerda o “tow”
12.- Unidad de transmisión
17.- Zona de calentamiento
18.- Estabilización dimensional
19.- Corrugado
20.- Cuerda o “tow”

5.- Filtro
6.- Spinnerette
7.- Transmisión convencional
8.- Aire de soplado
13- Contendedor de fibra
14.- Casa de contenedores
15.- Acabado
16.- Estirado
21.- Cortado (en segmentos)
22.- Segmentos o unidades
23.- prensa de embalaje
24.- Empaque

Control de emisiones

Los contaminantes emitidos a la atmósfera en la manufactura de este tipo de fibra incluyen polvos del polímero del secado, residuos volatilizados del monómero, de lubricantes y polímero quemado y gases de combustión generados en la limpieza del equipo de extrusión y formación del filamento primario. Puesto que la extrusión en caliente (con polímero fundido) no genera cantidades significativas de COVs, normalmente no se implementan sistemas de control en el área de “spinning” (formación del filamento). Los aceites de acabado aplicados a la fibra normalmente se recuperan y se reciclan. Cuando se aplican, son vaporizados al menos parcialmente, en la columna (o celda) de filamentos, en algunos casos venteados hacia eliminadores de niebla que remueven algo de los aceites, o hacia incineradores catalíticos, que oxidan los hidrocarburos mas cuantitativamente. Pequeñas cantidades de aceites de acabado son vaporizados en el procesado posterior. Los vapores de operaciones en caliente normalmente son controlados usando precipitadores electrostáticos. Las emisiones de otras etapas son mínimas y por lo general no tienen sistemas de control (USEPA, 1993b).

MANUFACTURA DE FIBRAS DE POLIOLEFINAS

Las fibras de poliolefinas son hechas a partir de extrusiones de materiales altamente cristalinos, predominantemente de polipropileno. El método de formación preferido es de extrusión y formación del filamento primario en caliente ya que el grado de polimerización del material causa problemas en los otros métodos (los que usan solventes). La extrusión y la formación del filamento primario son muy similares a la ya descrita anteriormente. Las fibras de polipropileno también se manufacturan mediante el proceso de extensión y división de película (conocida como “split film”) en donde el material se extrude en forma de una capa que luego es extendida o expandida y posteriormente dividida en filamentos planos que son torcidos para dar origen a la fibra (USEPA, 1993b).

Algunas fibras son hechas con la combinación de varios polímeros sintetizados, como por ejemplo el nylon con propileno, que se funden y mezclan en una proporción de 20% de nylon 6 y 80% de propileno antes de extrudirse y formarse el filamento primario. El polipropileno tiene un punto de fusión más cercano al del nylon 6 que al del nylon 66 por lo que es más fácil procesar la mezcla de los dos primeros que la del primero con el tercero. En la siguiente figura se aprecia el proceso de producción de este tipo de fibras (USEPA, 1993b).

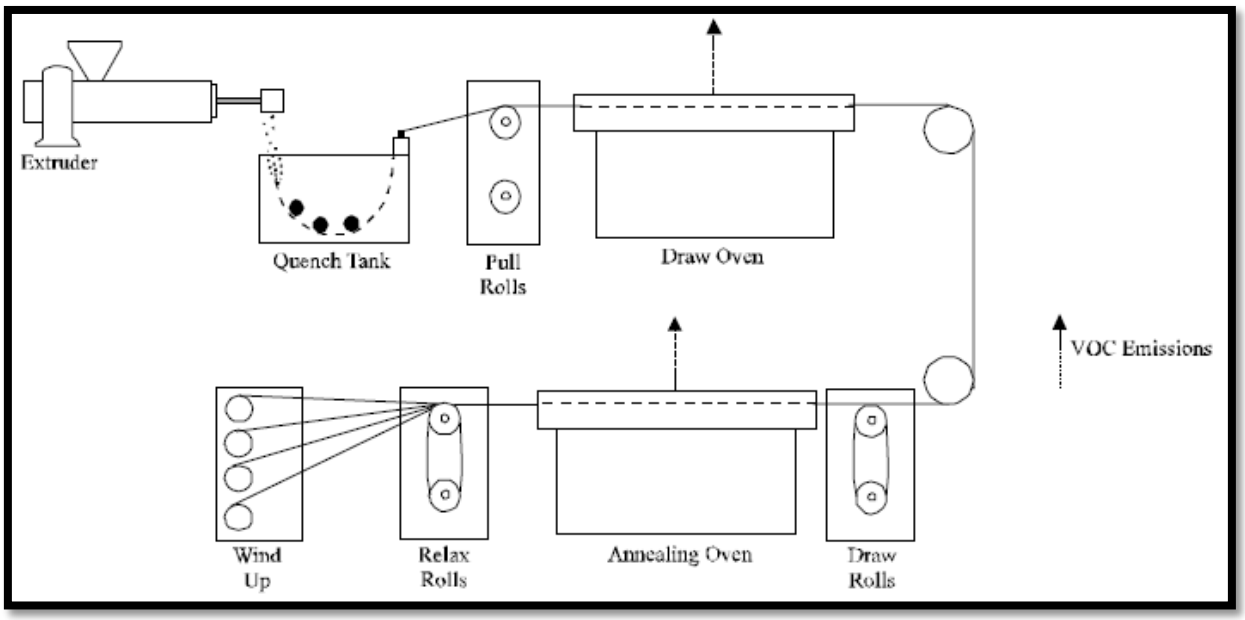


Figura 101. Producción de fibras de poliolefinas, típicamente para polipropileno y mezclas de polipropileno con nylon 6 (PA6). Las flechas punteadas indican los puntos de emisión de COVs. Arte tomado de (USEPA, 1991c)

Control de emisiones

Existe poca información disponible sobre este proceso. La existente por lo regular se refiere a etapas propias de la síntesis y manufactura del polímero en si (antes de la elaboración de las fibras). El contenido de COVs en el polímero seco después de la extrusión y peletizado es a lo mas de 0.5% en peso. Asumiendo este valor y considerando que toda esta masa se pierde en la extrusión, se generan 5 tantos de COVs por cada 1000 tantos de fibra de poliolefina. Los COVs encontrados en el polímero seco son hexano, propano y metanol principalmente con proporciones aproximadas de 1.6 tantos de hexano, 1.6 tantos de propano y 1.8 tantos de metanol (un tanto puede ser una libra, un kilogramo, una tonelada etc. cualquier unidad de masa) (USEPA, 1993b).

Durante el procesado, los aceites de terminado y lubricantes se adicionan a la fibra, así como otros aditivos que pueden generar aerosoles posteriormente. No se tiene información específica al respecto (USEPA, 1993b).

MANUFACTURA DE FIBRAS DE NYLON 6 Y NYLON 66

El nylon 6 es un polímero producido a partir de la caprolactama que es derivada o sintetizada a partir de la ciclohexanona, la cual proviene del fenol o del ciclohexano. Cerca del 70% de todo el nylon 6 se produce mediante polimerización continua (al menos en los Estados Unidos de América). El nylon 66 se sintetiza a partir del ácido adípico y la hexametilendiamina. Estos dos reaccionan para formar la sal AH base (Adipato de hexametilen diamonio) que se lava con alcohol metílico. Una vez se

sintetiza el material, se procede a la manufactura de las fibras tal y como se observa en la figura siguiente (USEPA, 1993b).

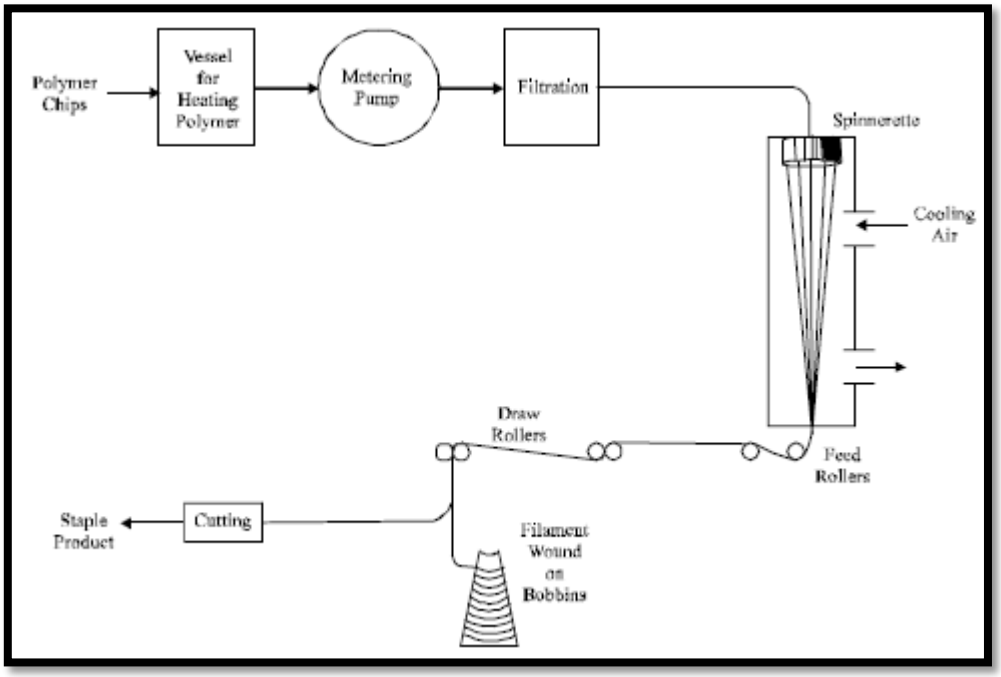


Figura 102. Proceso de producción de fibras de nylon 6 y 66. Arte tomado de (USEPA, 1993b)

Control de emisiones

Las principales emisiones al medio ambiente son los vapores del monómero que no reaccionó (caprolactama) y de los aceites usados como aditivos (que forman nieblas también). Las emisiones de caprolactama se pueden generar durante la formación del filamento primario ya que la reacción de polimerización es reversible y exotérmica, por lo que el calor de extrusión puede ocasionar que una pequeña parte del polímero se convierta en monómero. El sistema de recuperación de monómero está presente en esta etapa (extrusión y formación del filamento primario) (USEPA, 1993b).

En el caso de la manufactura de fibras de nylon 66 (polihexametilen adipamida) ya que este material contiene muy poco monómero sin reaccionar. Las emisiones aunque pequeñas, en lagunas plantas se abaten mediante incineradores catalíticos. Los aceites de acabado, plastificantes y lubricantes se aplican a ambos tipos de fibras (nylon 6 y nylon 66), los cuales pueden generar COVs en etapas posteriores (estirado en caliente) que se controlan (en algunos casos) con filtros de tela, lavadores y/o precipitadores electrostáticos (USEPA, 1993b).

MANUFACTURA DE FIBRAS DE ACRÍLICAS Y MODACRÍLICAS

Las fibras acrílicas y modacrílicas se basan en el acrilonitrilo (monómero), que se deriva del propileno y el amoniaco. Las acrílicas se definen como aquellos materiales que son compuestos al menos por 85% de acrilonitrilo. Las modacrílicas son compuestas entre 35 y 85% de acrilonitrilo. El resto de la composición puede incluir metil metacrilato, metil acrilato, acetato de vinilo, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno (USEPA, 1993b).

Las fibras de estos polímeros se producen industrialmente mediante suspensión o solución. Por lotes o en operación continua. Para hacer la fibra, una vez sintetizado el polímero éste se disuelve en un solvente adecuado (como la dimetilformamida o DMF o la dimetilacetamida DMAc). Los aditivos necesarios también se adicionan aquí y la solución se filtra en prensas de plato. Luego se bombea a través de un distribuidor de spinnerettes (de 30 a 50 por distribuidor) dispuestos en columna o en baño. Los filamentos primarios formados se jalan del baño mediante rodillos y luego son lavados para retirarles el solvente. Después del lavado, los filamentos son juntados en una cuerda ("tow" en inglés) de hasta ¼ de pulgada, estirados para mejorar su fuerza, secados, corrugados, calentados y luego cortados en segmentos (en "staple"). La figura siguiente muestra los esquemas de los procesos descritos (USEPA, 1993b).

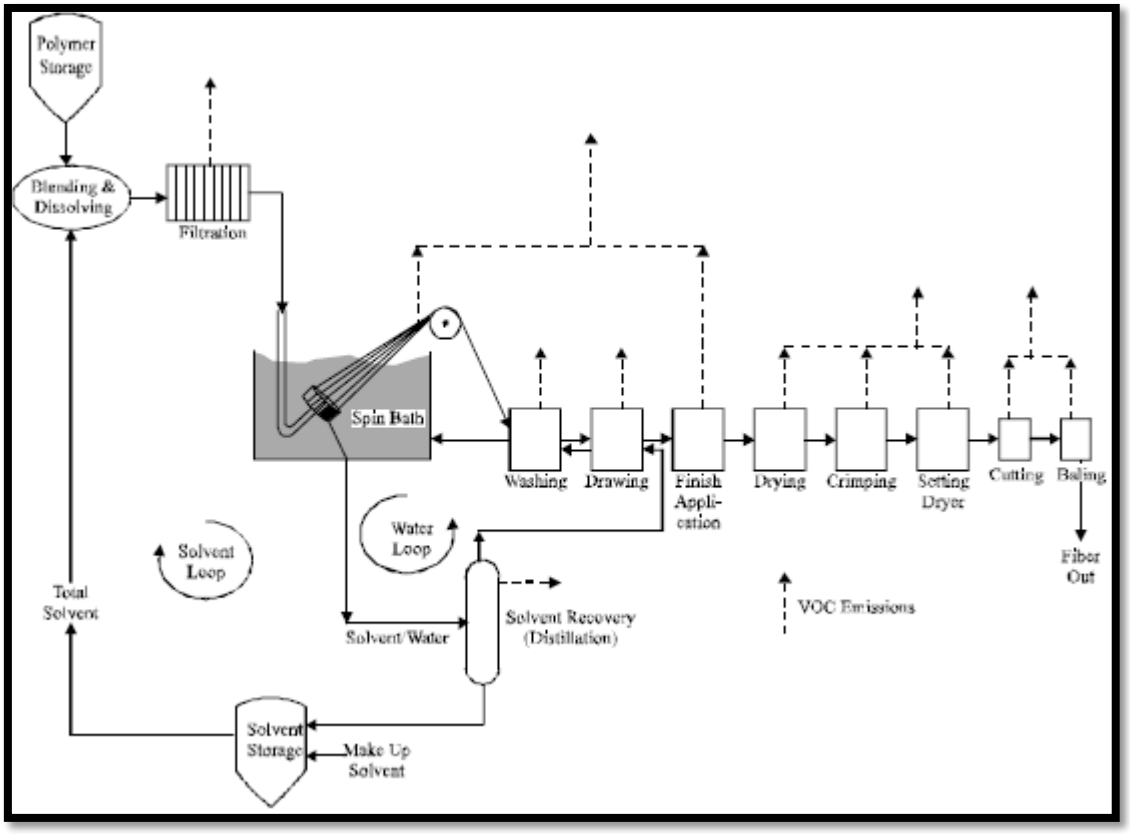


Figura 103. Proceso de manufactura de fibras acrílicas y modacrílicas con etapa de formación de filamentos primarios en baño. Tomado de (USEPA, 1993b)

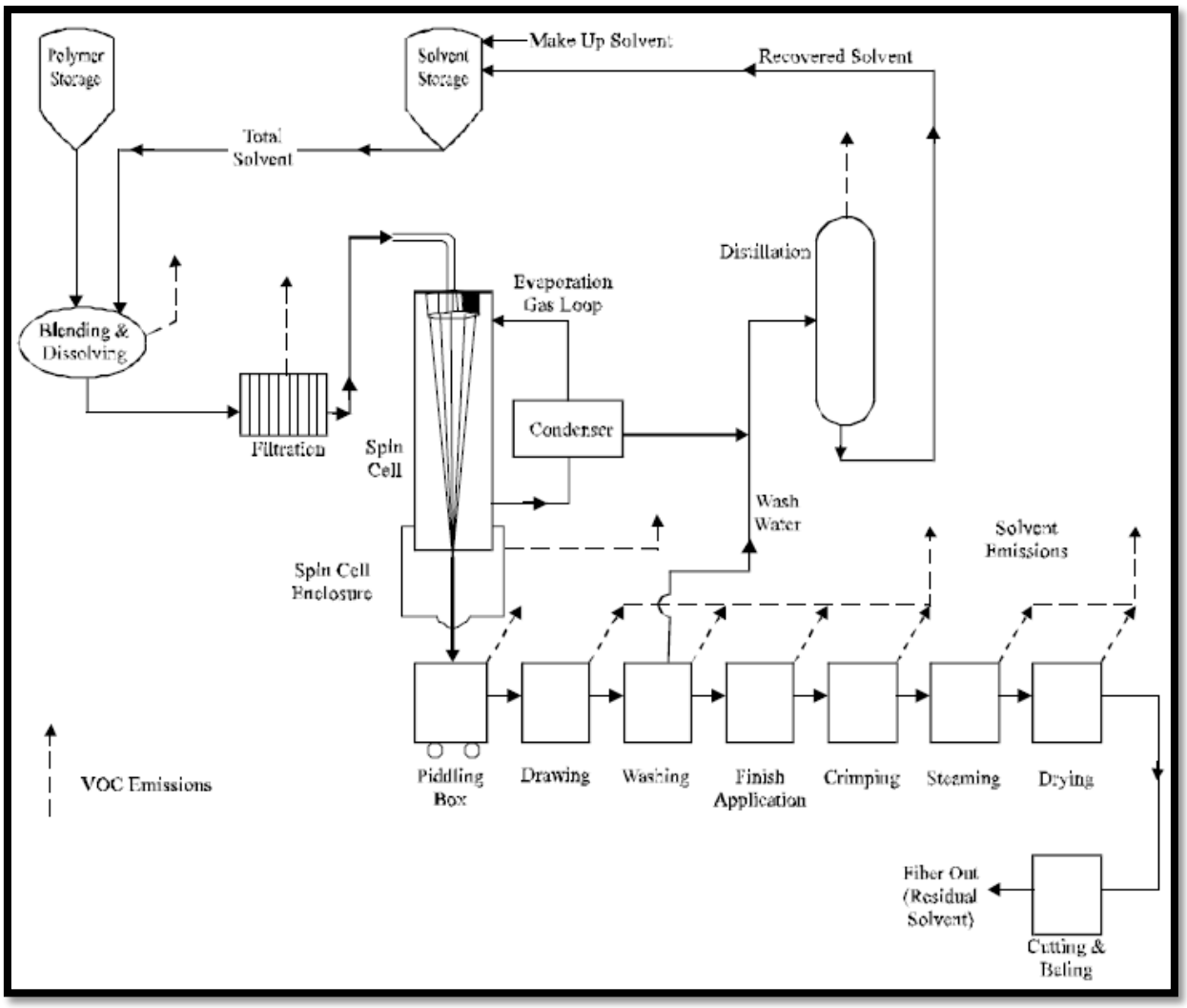


Figura 104. Proceso de manufactura de fibras acrílicas y modacrílicas con etapa de formación de filamentos primarios torre de secado o celda de filamentos. Tomado de (USEPA, 1993b)

Control de emisiones

Los principales contaminantes generados son el monómero residual volatilizado (acrilonitrilo), COVs de los solventes, aditivos y otros compuestos orgánicos usados en el procesado de la fibra. Como se puede ver en las figuras anteriores, ambos procesos (el húmedo y el seco) tienen diferentes puntos de emisión. Los principales son la etapa de formación de filamentos primarios y el procesado posterior hasta el secado. La recuperación de solvente también puede ser un punto de emisión importante (USEPA, 1993b).

La mejor forma o método para reducir emisiones de COVs para ambos procesos (el húmedo y el seco) es el sistema de recuperación de solvente. En el proceso húmedo se usan torres de destilación. En el proceso seco se usan lavadores, condensadores y adsorción con carbón. Los lavadores y condensadores se usan para recuperar

emisiones de solventes de la etapa de formación del filamento primario y los secadores. La adsorción con carbón se usa para recuperar solvente de venteos de tanques de almacenamiento y de operaciones de mezclado y filtrado. Las columnas de destilación también se usan en el proceso seco para recuperar el solvente condensado (y mezclado o impuro) y de la corriente líquida de los lavadores (USEPA, 1993b).

MANUFACTURA DE FIBRAS DE SPANDEX

El “spandex” es el nombre genérico dado a las fibras de poliuretano en donde la sustancia que constituye la fibra es una cadena larga de un polímero formado por al menos 85% en peso de poliuretano segmentado. Entre los grupos uretano, puede haber cadenas de poliglicoles, poliésteres o poliamidas. Las fibras formadas de este material son elastoméricas (se estiran) y se usan para elaborar prendas elásticas, cinturones y muchos otros productos (USEPA, 1993b).

El spandex se manufactura mediante dos procesos principalmente, el primero es muy parecido al usado para fibras de acetato de celulosa, se hace una mezcla de extrusión con solventes, se forma el filamento primario en seco, inmediatamente se le retira el solvente presente con aire o nitrógeno, se recoge en bobinas primarias y luego se tuerce para formar el hilo. Posteriormente se procesa según lo requiera el producto final. El segundo es mediante la extrusión reactiva para formar el filamento primario, que es muy diferente al primero como ya se ha comentado (USEPA, 1993b).

En el proceso con solventes, base seca, se parte del tetrahidrofurano (para hacer el poliuretano), cuyo anillo es abierto antes de ser polimerizado generando un producto de bajo peso molecular (comparado con otros polímeros). Una vez sintetizado este material es tratado con un exceso de diisocianato y posteriormente con una diamina y monoamina, esta última adicionada como estabilizador. La polimerización final se lleva a cabo en una solución de dimetilformamida. Ya que está listo el polímero, se extrude para luego formar el filamento primario a partir de esta solución. Inmediatamente después, el filamento primario se carda (junta para formar el hilo primario) éste se enrolla en bobinas y se lleva a empaque o a otras etapas de proceso en la misma planta o en otra. La figura siguiente resume y ejemplifica el proceso antes descrito (USEPA, 1993b).

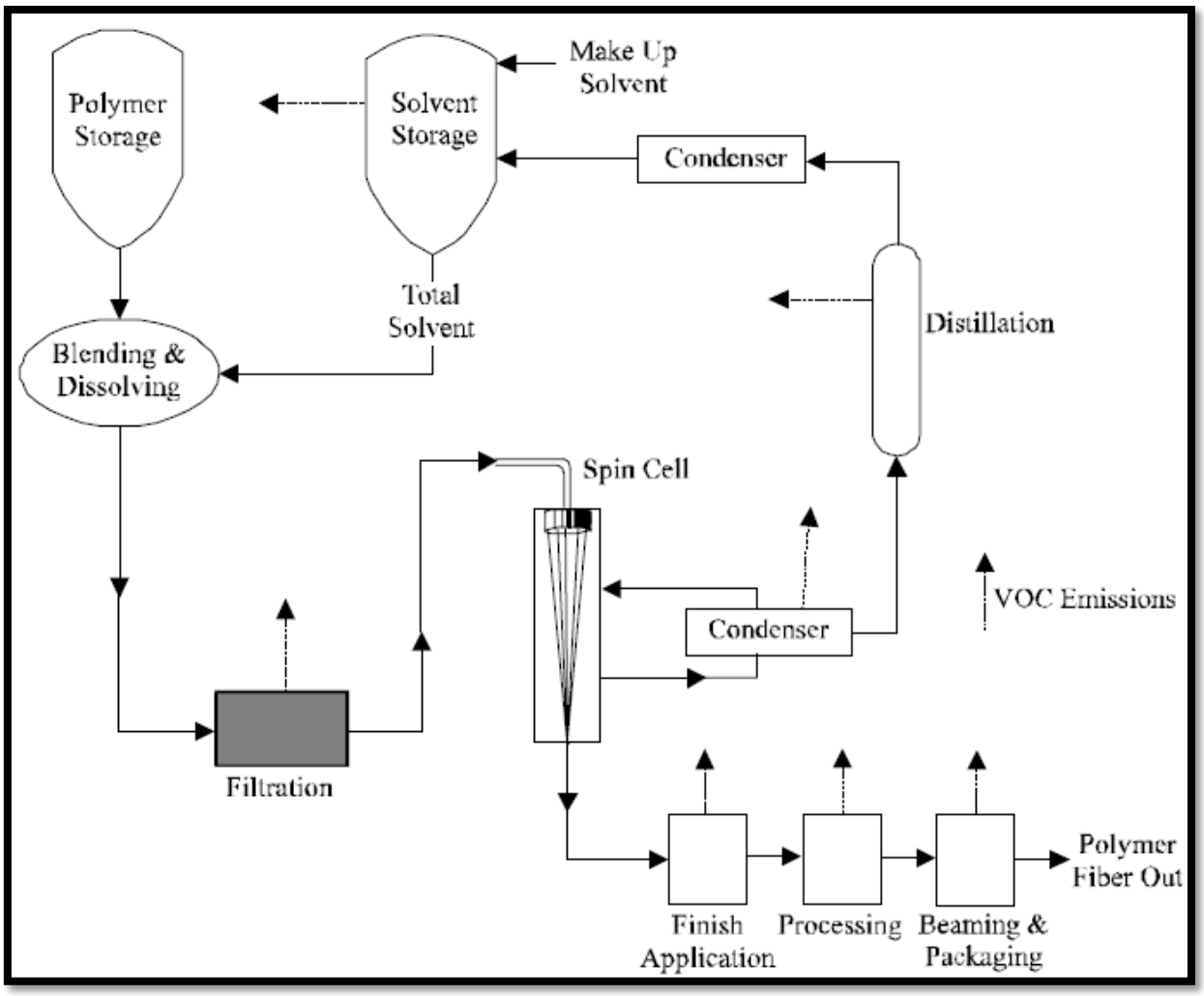


Figura 105. Proceso de manufactura de fibras de poliuretano (spandex) mediante extrusión con solventes, base seca. Arte tomado de (USEPA, 1993b)

En el proceso de extrusión y formación del filamento primario con reacción química, un poliéster (típicamente un poliol) se hace reaccionar con un exceso de diisocianato para formar el prepolímero de uretano, el cual se bombea a través de spinnerettes, inmersos en un baño de solución diluida de etilendiamina en tolueno. La etilendiamina reacciona con los grupos isocianato de la resina formando propiamente la fibra de poliuretano elastomérica. La reacción de entrecruzamiento de las cadenas se lleva a cabo después de que la fibra ha sido formada. La fibra se lleva del baño a un horno, donde se evapora el solvente que contiene. Después del secado, se lubrica y luego se enrolla en bobinas para ser transportada. La figura siguiente resume y ejemplifica el proceso antes descrito (USEPA, 1993b).

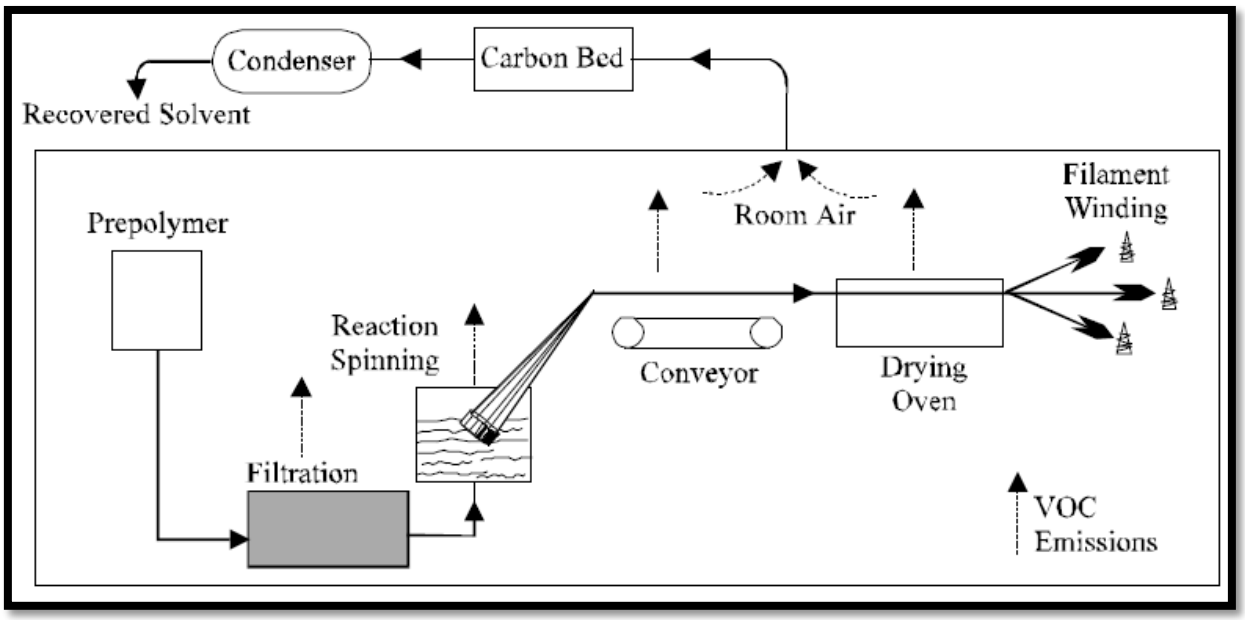


Figura 106. Proceso de manufactura de fibras de poliuretano (spandex) mediante extrusión y formación del hilo primario reactiva. Arte tomado de (USEPA, 1993b)

Control de emisiones

Para el proceso de extrusión con solventes, base seca, las principales emisiones son las pérdidas del solvente que ocurren en diferentes puntos del proceso. Las emisiones durante el filtrado de la mezcla de extrusión (dope), la formación del filamento y el tratamiento de la fibra posterior y el proceso de recuperación de solvente son las principales (USEPA, 1993b).

Las emisiones totales de este proceso son considerablemente menores que para otros similares. Esto es debido a la naturaleza del polímero y a las condiciones en las que se forma el filamento y que la tasa de solvente/polímero usada es menor comparada con la de otros materiales. Un sistema de condensación se utiliza para recuperar parte del solvente usado, principalmente de la sección de formación de filamento primario y la celda de fibras. La recuperación de solvente es mayor al 99% ya que el contenido de solvente residual en la fibra es mucho menor, además, el costo asociado es menor también. Las emisiones de otros puntos son muy escasas, por lo que generalmente no cuentan con sistemas de control de emisiones (USEPA, 1993b).

Para el caso del proceso de extrusión y formación del filamento primario con reacción química, se usa un sistema de adsorción con carbón. Los venteos del horno van dirigidos a adsorbedores de carbón también. Los flujos de gas provenientes de la sección de formación del filamento primario se mezclan y enfrían antes de llegar a las camas de carbón activado (USEPA, 1993b).

MANUFACTURA DE FIBRAS DE VINYON

El vynion es un copolímero de cloruro de vinilo (88% en peso) y acetato de vinilo (12% en peso). El polímero se disuelve en acetona o MEK (metil etil cetona) para hacer una solución o mezcla del 23% en peso de polímero. Después del filtrado, se extrude y se forman filamentos primarios que se secan con aire caliente para evaporar el solvente y recuperarlo. El proceso es parecido al que se sigue con el acetato de celulosa. Después de formados los filamentos se estiran o tensan para lograr la orientación molecular necesaria para darle mayor fuerza (USEPA, 1993b).

Control de emisiones

La mayor fuente de VOCs es la etapa de formación de filamentos y la de secado con aire caliente que es inmediatamente después. La corriente de aire se envía a un lavador a un adsorbedor con carbón activado para recuperar el solvente. Las emisiones se generan a la salida de estos sistemas (USEPA, 1993b).

MANUFACTURA DE OTRAS FIBRAS

Existen otras fibras sintéticas manufacturadas en pequeños volúmenes comparados con los de aquellas más comerciales (expuestas en el presente documento). Dado el volumen y la diversidad de procesos existentes para hacer productos de diferentes características e incluso de alto desempeño, no se exponen aquí. Algunas de las fibras sintéticas existentes, además de las citadas son el nomex (es una aramida), kevlar (aramida), PBI (polibenzimidazol), kynol (novoloide) y el teflón (USEPA, 1993b).

Nota: Las fibras semisintéticas o derivadas de la celulosa corresponden al sector de papel y celulosa (y en tal esta la descripción de proceso de síntesis y formación de fibras) aunque para fines prácticos sean parte del sector químico.

IMPACTO AMBIENTAL DE MANUFACTURA DE FIBRAS SINTÉTICAS

En cuanto a notas y comentarios del impacto ambiental de estos procesos, no se tiene mayor información que la proporcionada al describir el proceso, que incluye también sistemas de control de emisiones. EL principal impacto ambiental es debido a las emisiones a la atmósfera de COVs de monómeros (acrilonitrilo, formaldehido, toluen diisocianato, CVM) solventes (como el 1,4 dioxano), aditivos, subproductos (acetaldehído) y partículas sólidas suspendidas. De la generación de aguas residuales y residuos sólidos no se cuenta con mucho detalle.

Emisiones al aire

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América en su publicación referida como AP42 sección 6.10 “Synthetic fibers” proporciona la siguiente información de emisiones al aire de COVs a partir de la manufactura de diferentes tipos de fibras.

Recuadro 70. Principales emisiones a la atmosfera de los procesos de manufactura de diferentes tipos de fibras sintéticas. Tomado de (USEPA, 1993b)

Tipo de fibra	Emisiones de COVs (no metánicos) en libras por cada 1000 libras de fibra total producida (incluida la de desecho)	Emisiones de partículas en libras por cada 1000 libras de fibra total producida (incluida la de desecho)
Poliéster (extrusión térmica)		
*Segmentos de cuerda o en “staple”	0.6 (sin control, en forma de aerosol principalmente)	252 (después del control durante operaciones de limpieza, principalmente en aerosoles)
*Filamento continuo secundario	0.05 (sin control, en forma de aerosol principalmente)	0.03 (sin control, principalmente en aerosoles)
Acrílico (solvente, base seca)		
*Sin control	40	Insignificante
*Con control	32 (después de la recuperación)	Insignificante
Modacrílico (solvente base seca)	125 (sin control, después de operación de limpieza de partes de extrusión)	Insignificante
Acrílico y moadacrílico solvente base húmeda)	6.75 (después de la recuperación, incluye acrilonitrilo, se ha reportado un valor de 87 también)	Insignificante
Acrílico, (solvente inorgánico, base húmeda)		
*Homopolímero	Promedio de 20.7 (sin control, intervalo de emisiones de 13.9 a 27.7)	Insignificante
*Copolímero	Promedio de 2.75 (sin control, intervalo de emisiones de 2.04 a 16.4)	Insignificante
Nylon 6 (extrusión térmica)		
*Segmentos de cuerda o en “staple”	3.93 (sin control)	0.01 (sin control)
*Filamento continuo secundario	0.45 (después de la recuperación, sin ella la emisión es de 1.39)	Insignificante
Nylon 66 (extrusión térmica)		
*Sin control	Promedio 2.13 (en aerosol, intervalo de 0.5 a 4.9, sumar 0.1 al promedio si se produce cuerda (tow) o en segmentos o “staple”. 170% de los valores reportados si el proceso de polimerización es continuo y 80% de los valores si el proceso de polimerización es por lotes)	0.5 (de plantas que cuentan con operaciones de limpieza de equipo de formación de filamentos primarios)
*Con control	Promedio 0.31 (Intervalo de 0.1 a 0.6 produciendo filamento continuo secundario, sumar 0.2 al promedio si se produce cuerda (tow) o en segmentos (en ”staple”). 170% de los valores reportados si el proceso de polimerización es continuo y 80% de los valores si el proceso de polimerización es por lotes)	0.1 (de plantas que cuentan con operaciones de limpieza de equipo de formación de filamentos primarios)
Poliolefinas (extrusión térmica)	5 (sin control)	0.01 (sin control)
Spandex (solvente base seca)	4.23 (después de recuperación)	Insignificante
Spandex (extrusión reactiva)	138 (después de recuperación mediante adsorción con carbón con una eficencia promedio de 83%, la eficiencia va del	Insignificante

Tipo de fibra	Emisiones de COVs (no metánicos) en libras por cada 1000 libras de fibra total producida (incluida la de desecho)	Emisiones de partículas en libras por cada 1000 libras de fibra total producida (incluida la de desecho)
	95% al 63% en 18 meses)	
Vynion (solvente base seca)	150 (después de recuperación)	Insignificante

Nota: La USEPA considera esta información como factores de emisión de tipo “C”. Se agregaron comentarios y notas sobre los mismos en la tabla para facilitar su uso.

Emisiones al agua

Como se ha visto en las diferentes secuencias de procesado de fibras, algunas veces se requieren de cubas de enfriamiento en donde el equipo productor de la fibra está inmerso en ella. En la extrusión reactiva, se utiliza un baño con un aditivo disuelto que reacciona con la fibra para ayudar a conformarla. En estos casos, las purgas del agua de estas cubas, efectuadas para evitar la acumulación de contaminantes, contienen sustancias orgánicas disueltas, provenientes de los aditivos usados, monómeros usados y otros compuestos orgánicos medidos como DQO.

GENERALIDADES DE LA INDUSTRIA QUÍMICA ORGÁNICA FINA

La industria química orgánica fina (IQOF) actualmente produce una gran variedad de sustancias que son de alto valor agregado y cuyo volumen de consumo es relativamente bajo. Por lo general se preparan por lotes en plantas multipropósito y muchos de ellos se venden a otras compañías (o se envían a otras plantas de la misma empresa) que las usan como materias primas o como ingredientes de productos de consumo final. Los aspectos más importantes de estos productos son su pureza y/o su efectividad para causar un efecto particular. Los mercados finales de estos compuestos químicos son el farmacéutico, agroquímico, colorantes y pigmentos, saborizantes y fragancias, polímeros especiales, electrónicos, aditivos alimenticios y catalizadores. Una parte de los compuestos sintetizados en la esta industria son intermediarios de consumo interno (BREF, 2006).

En el mundo esta industria tiene un valor de 265,000 millones de Euros, (de los cuales 125,000 millones corresponden a Europa) con un crecimiento anual del 4%. En Europa emplea a 600,000 personas directamente. El 10% de las unidades de producción pertenecen a grandes compañías transnacionales mientras que el 90% restante a compañías medianas o pequeñas (BREF, 2006).

Las características que comparten los productores de químicos orgánicos finos son las siguientes:

- Excelente administración, apoyada por habilidades flexibles, técnicas y de proceso,

- Gran énfasis en la aplicación de servicios al consumidor,
- Adopción y buena práctica de sistemas de administración internacionales (ISO 9001, ISO 14001, EMAS etc.),
- Habilidad de despeñarse bien en la producción de químicos complejos, desde unos cuantos kilogramos hasta toneladas,
- Plataformas de tecnología exclusivas y la disposición de adoptar tecnologías nuevas y probadas,
- Buena organización y cultura laboral, capaz de adoptar buenas prácticas de manufactura cuando es necesario,
- Habilidad para la innovación y vínculos con universidades y organizaciones de investigación,
- Esfuerzos significativos para reemplazar sustancias de peligrosas.

Algunos de los aspectos ambientales típicos de esta industria son los siguientes:

- Emisiones de compuestos orgánicos volátiles,
- Aguas de desecho con el potencial de contener altas cargas de compuestos orgánicos no degradables,
- Relativamente grandes cantidades de solventes gastados,
- Desechos sólidos no reciclables o cuyo reciclaje es difícil.

La etapa de reacciones químicas y las operaciones realizadas para separar y purificar el producto (y a veces las materias primas, antes de la reacción) generan una variedad de corrientes de desecho que deben identificarse. Si una corriente de desecho no puede ser evitada mediante la modificación del proceso, entonces se debe de canalizar a las instalaciones de recuperación y/o abatimiento de contaminantes o si esto no es posible, a los medios adecuados de tratamiento o disposición final (BREF, 2006).

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS PROCESOS Y TÉCNICAS USADAS EN LA MANUFACTURA DE COMPUESTOS QUÍMICOS ORGÁNICOS FINOS

La industria química fina produce una gran variedad de compuestos que sirven de intermediarios para muchos productos finales, ésta muestra una enorme diversidad en los procesos industriales, tecnologías y arreglos de planta, incluso entre instalaciones que producen un mismo tipo de compuesto, por lo que es muy difícil comparar uno con otro o con el resto. Sin embargo, si el sector se analiza en cuanto a los procesos químicos utilizados y las operaciones realizadas, se tiene un número razonable de variantes, sobre todo enfocándose en los aspectos ambientales propios de esta industria (Ullmann, 2001j).

Las materias primas usadas para fabricar productos de consumo final como farmacéuticos, biocidas o colorantes son producidos por esta industria (la IQOF) y se consideran intermediarios o componentes de formulación de valor agregado. Éstos se elaboran a partir de compuestos orgánicos, usualmente aromáticos, considerados petroquímicos secundarios, mediante varios procesos químicos, caracterizados por

una reacción en particular y operaciones unitarias. Los principales procesos químicos (llamados así por ser series o mecanismos de reacción) y operaciones unitarias se muestran en el siguiente recuadro (Ullmann, 2001j).

Recuadro 71. Principales unidades de proceso químico y operaciones unitarias llevadas a cabo en diferentes plantas de la industria química orgánica fina. Tomado de (BREF, 2006)

Procesos químicos o unidades de proceso químico	**Operaciones unitarias**
Acilación	Carga de reactantes, solventes etc.
Adición	Inertización
Alquilación	Reacción
Carboxilación	Descarga
Carboximetilación	Cristalización
Condensación	Filtración
Diazonización y modificación del grupo “diazo”	Lavado
Esterificación	Secado
Halogenación	Extracción
Nitración	Electrodiálisis
Oxidación	Absorción
Rearreglo	Separación de fase
Reducción	Adsorción
Substitución	Destilación
Sulfitación	Reducción de tamaño de partícula
Sulfonación	Limpieza de equipo

Nota: Las operaciones y procesos mostrados aquí son típicos en esta industria pero no son los únicos.

Normalmente la ruta para llegar desde una materia prima hasta un producto final (intermedio desde el punto de vista de un consumidor final) puede incluir varios procesos químicos y operaciones unitarias que como ya se mencionó, varían enormemente de una planta a otra, de una empresa a otra.

PRIMEROS INTERMEDIARIOS

A partir de las materias primas como el benceno, tolueno, naftaleno, antraceno, pireno, fenol, piridina, carbazol, alcoholes, ácidos carboxílicos entre muchos otros, se llevan a cabo reacciones diversas como la sustitución de Friedel-Crafts, halogenación, nitración, sulfonación, reducción, oxidación etc. para formar derivados sustituidos, conocidos en la industria como “primeros intermediarios”. En muchos casos, estos últimos se obtienen en secuencias de proceso en continuo ya que el volumen que se necesita es relativamente grande. Las siguientes etapas de modificación (química) normalmente se hacen por lotes. La figura siguiente muestra un ejemplo de la síntesis de un compuesto (de valor agregado) usando varios procesos químicos (o reacciones químicas) (Boyd, 1995) (BREF, 2006).

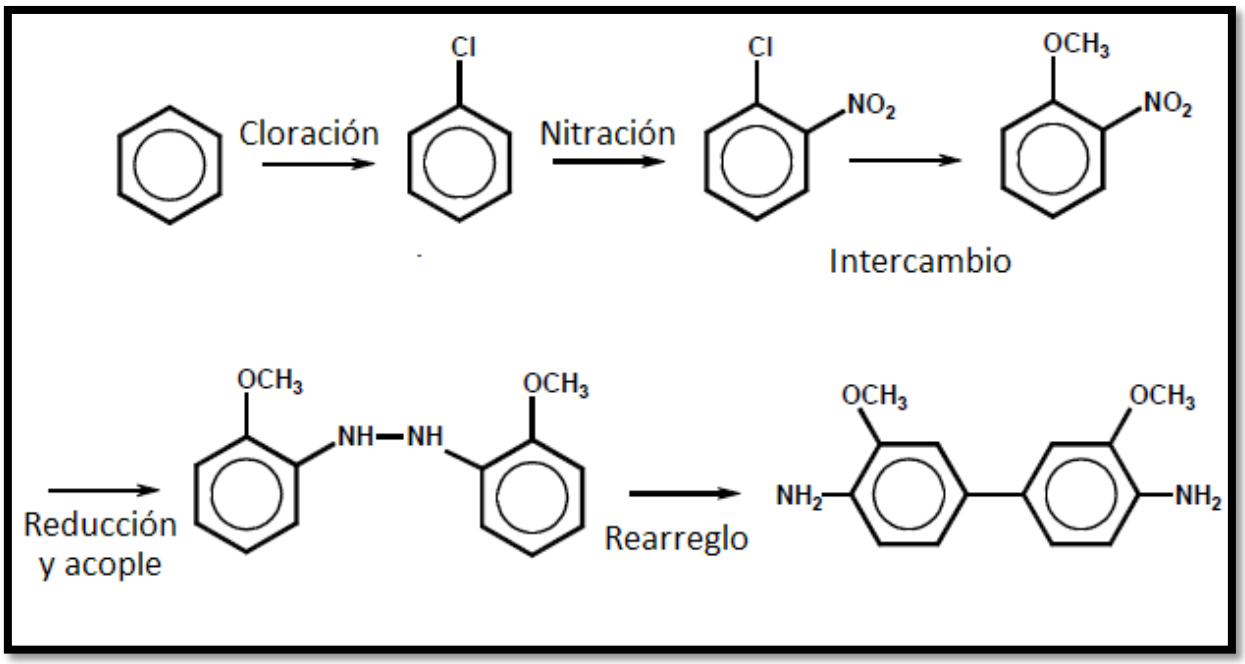


Figura 107. Síntesis de un producto químico de valor agregado, mediante varios procesos de reacción química. Arte modificado de (BREF, 2006)

El número de primeros intermediarios posible es muy grande dadas las diferentes tecnologías existentes y la gran variedad de configuraciones de procesos industriales que existen actualmente. Hoy en día se puede llegar a un mismo producto a partir de diferentes intermediarios primarios y de un solo intermediario primario pueden derivar varios productos. Las variables que influyen en la determinación de la ruta de síntesis son: la tecnología disponible, variables económicas, de ingeniería, disponibilidad de materias primas e insumos y especificaciones del producto entre otras (Ullmann, 2001j).

ISÓMEROS Y SUBPRODUCTOS

Durante la generación de los productos sustituidos y en la modificación subsecuente de éstos, en combinación con las condiciones drásticas de reacción (inevitable muchas veces), genera en muchos casos un número creciente de reacciones paralelas y la aparición de subproductos no deseados, como por ejemplo (BREF, 2006):

- Isómeros de posición,
- Compuestos con un mayor o menor grado de sustitución,
- Modificación de los grupos sustituyentes,
- Productos derivados de la oxidación,
- Subproductos derivados de subproductos.

La recuperación y aprovechamiento de los isómeros y/o subproductos es en algunos casos técnicamente posible (algunos sirven para la síntesis de otros productos o se

aprovechan en otras industrias). Sin embargo, muchas veces la recuperación y aprovechamiento es difícil por aspectos económicos, ecológicos, legales y/o técnicos. De ser el caso anterior, los subproductos no deseados tienen que ser separados del producto principal y contribuyen o constituyen las corrientes de desecho de la planta (BREF, 2006).

Por ejemplo, el tolueno se nitra con HNO_3, generando 3 isómeros que son el O-nitro tolueno (59.5%), el m-nitro tolueno (4%) y el p-nitro tolueno (36%) y varios subproductos que frecuentemente hay que remover como nitrofenoles, nitrocresoles, ácidos nitrohidroxibenzoicos, fenilnitrometano y tetranitrometano (BREF, 2006).

CONFIGURACIÓN DE LAS PLANTAS

Frecuentemente las plantas que hacen estos productos químicos son multipropósito ya que permiten a la empresa manufacturar varios tipos de productos con cierta flexibilidad según el mercado lo necesite. Los arreglos de estas plantas son muy variados, generalmente se diseñan para aprovechar la gravedad para hacer mas eficiente la transferencia de materiales de un equipo a otro. Los principales componentes de una planta química multipropósito son (BREF, 2006):

- Almacenamiento de materias primas (granjas de tanques),
- Reactores y otros recipientes,
- Almacenamiento intermedio,
- Servicios (enfriamiento, vacio, vapor, inertizado, refrigeración, etc.),
- Sistemas de control de procesos,
- Tanques de alimentación,
- Equipos de separación y purificación (que pueden constituir zonas grandes),
- Equipo de control de emisiones y/o de recuperación de subproductos,
- Sistemas de desalojo de equipo y tanques de respaldo.

En estas plantas es común que alternen campañas de producción por lotes, semi continua, continua con paros, etapas de mantenimiento general y arranques. Lo que demanda de una mayor disciplina y aplicación de medidas de seguridad. El cambio de productos también obliga a tener un estricto control de todas las variables en los cambios para asegurar que no haya contaminación de un producto con materiales de otros (BREF, 2006).

UNIDADES DE OPERACIÓN Y EQUIPOS

Reactores

El equipo característico y más importante de las plantas de la industria química orgánica fina es el reactor de tanque agitado que cumple con las exigencias de flexibilidad de la producción y estado físico de los materiales usados (polvos secos, sólidos húmedos, lechadas, pastas, líquidos, emulsiones, gases). Para poder resistir las condiciones de proceso (temperatura, presión, corrosión) los reactores (y algunos

otros recipientes) se hacen de acero inoxidable pudiendo estar recubierto con vidrio, hule, esmalte o algún otro material especial. El diseño del sistema de agitado y de enfriamiento está limitado a la necesidad de tener y mantener estos recubrimientos. Otras características notables de estos reactores son las siguientes (Ullmann, 2001j):

- Se usan para producciones, individualmente o en cascada, por lotes o en continuo,
- Tienen un volumen de hasta 60m^3, los fermentadores llegan hasta los 1000m^3,
- Construidos para soportar presión interna,
- Equipados con uno o más agitadores para asegurar el grado de mezclado necesario, transferencia de calor, desempeño etc.,
- Para mejorar la transferencia de calor, cuentan con chaquetas o tuberías helicoidales externas,
- Se equipan con mamparas internas en su pared interior para controlar la rotación de materiales en el interior evitando el efecto de remolino y creando turbulencia que favorece el mezclado.

Otros tipos de reactores usados son el de bucle (cerrado o continuo), de columna de burbujas, (cerrado o continuo), tubulares y de tubo (Ullmann, 2001j).

La adición de materiales a los reactores se hace por varias razones como cargar materias primas, ajuste de concentraciones, reflujo de material para control de temperatura, apagar o detener una reacción, limpieza entre otros. Para hacer las adiciones se toman en cuenta las propiedades de los materiales, el modo de operación, las condiciones de operación, contenido del reactor, procedimientos de seguridad, administrativos y técnicos para realizar la operación y en ocasiones hasta el nivel de entrenamiento del personal. Los métodos usados para cargar un reactor incluyen (Ullmann, 2001j):

- Bombeo desde otros recipientes,
- Flujo por gravedad,
- Gas a presión (aire, nitrógeno etc.),
- Vacío,
- Carga manual,
- Sistemas de diablos (se bombea el material mediante un accesorio que empuja el material parecido a un pistón, conocido como “diablo” (“pig” en inglés), este sistema es empujado por un propelente gaseoso (aire comprimido), también se usan para limpiar y diagnosticar el estado de tuberías).

Los reactores y recipientes en general, deben de protegerse contra la baja/sobre presión mediante su diseño, sistemas de seguridad y de control adecuados.

El **impacto ambiental** de estos equipos es el desplazamiento de gases y vapores durante el llenado (si no es posible hacer un balance de gases). El sistema de venteo debe descargar en un sistema de tratamiento/abatimiento de contaminantes y/o uno

de recuperación de materiales cuando la corriente lo amerite y evitar/disminuir emisiones de contaminantes lo más posible (BREF, 2006).

Equipo y operaciones subsecuentes

Secado

Existen actualmente muchos equipos con diseños diferentes para hacer esta operación como los secadores de lecho fluidizado, de vacío, de rociado, de banda entre otros (Ullmann, 2001j).

Los **impactos ambientales** de estos equipos en general son (BREF, 2006):

- Las corrientes de gas que contienen partículas sólidas suspendidas, proveniente del material que se está secando,
- Los vapores o gases que se pueden generar por la interacción del medio de secado (aire, nitrógeno etc.) y el material. Los vapores pueden provenir de compuestos (generalmente orgánicos) contenidos en éste,
- La generación de gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado. En algunos sistemas de secado estos gases no tocan el material a secar, en otros sí, en el último caso la composición de los gases puede ser influida por el contacto con el material.

Por lo general, los secadores se conectan con sistemas de remoción de partículas como ciclones, filtros, lavadores y/o con sistemas de recuperación y/o abatimiento de COVs como lavadores, sistemas de adsorción, condensadores.

Separación líquido-sólido

Es común el a industria química, por ejemplo para separar un producto precipitado, impurezas de una corriente, recuperar sustancias valiosas (como catalizadores), entre muchos otros. Los equipos típicos para esta operación son decantadores, centrifugas, tamices, filtros de arena, de tambor rotatorio, de platos, de banda, sistemas de membranas etc (Ullmann, 2001j).

Los **impactos ambientales** comunes a esta operación están vinculados a las propiedades del líquido que son (BREF, 2006):

- Venteos de COVs,
- Corrientes líquidas de desecho con contenidos diversos (compuestos orgánicos e inorgánicos contaminantes).

Estas corrientes generalmente se tratan mediante técnicas de abatimiento de contaminantes y/o recuperación de materiales.

Destilación

Se lleva a cabo para separar o purificar componentes basándose en la diferencia de volatilidades de éstos en una mezcla. La unidad de destilación consiste en un medio de calentamiento, una columna (de platos o empacada según se necesite) y un condensador (Ullmann, 2001j).

Los principales **impactos ambientales** de esta operación son (BREF, 2006):

- Eficiencia energética (diseño, aislamiento, calentador, enfriamiento) que puede vincularse a la generación de gases de combustión,
- Venteos del condensador, sobre todo en destilaciones atmosféricas,
- Corrientes líquidas de desecho, de purgas y/o algunos productos de la destilación, que en muchos casos se pueden reusar, reciclar, si no es el caso, muchas veces necesitan ser tratadas apropiadamente,
- Corrientes líquidas de desecho generadas a la hora de lavar el equipo, por lo general se envían a tratamiento,
- Desechos sólidos, que pueden generarse por lodos purgados y/o sacados durante el mantenimiento.

Extracción líquido-líquido

Esta operación se basa en la diferencia de distribución (de afinidad) de los distintos componentes de una mezcla en un solvente, formando dos fases fácilmente separables. Se aplica principalmente cuando otras formas de separación no son factibles (cristalización, destilación) o son muy costosas. También se aplica cuando los componentes a separar son sensibles a la temperatura (se pueden degradar por ejemplo) como los antibióticos y cuando son muy poco volátiles (Ullmann, 2001j).

Los sistemas de extracción líquido-líquido son columnas a contracorriente, extractores centrífugos y mezcladores. En algunos casos, incluso un tanque agitado puede servir para esta operación. Todos los diseños industriales de equipo se basan en el principio de dispersar uno o de los dos líquidos en el otro para aumentar significativamente el área de contacto y favorecer la transferencia de masa. (Ullmann, 2001j)

Los **impactos ambientales** de esta operación suelen ser (BREF, 2006):

- Venteos con COVs,
- Corrientes líquidas de desecho.

Normalmente las emisiones gaseosas se conducen a equipos de abatimiento y/o recuperación de COVs y las corrientes liquidas se reúsan, reciclan o al menos se tratan mediante sistemas apropiados (BREF, 2006).

Enfriamiento

Se puede llevar a cabo en forma directa o indirecta. En la primera el medio de enfriamiento está en contacto con el material a enfriar, en la industria química esta forma también se usa como medio de seguridad para detener las reacciones químicas en una emergencia. La indirecta consiste en que la materia a enfriar y el medio de enfriamiento no se tocan, manejándose en ciclos separados.

Recuadro 72. Operaciones de enfriamiento usadas en la industria química con el impacto ambiental principal que involucra su uso. Con información de (BREF, 2006)

Operación	Descripción	Impacto ambiental
Inyección de agua	Enfriamiento directo llevado a cabo para enfriar fases gaseosas o vapores	Corrientes de agua de desecho con contaminantes de los vapores
Adición de agua o hielo	Enfriamiento directo para ajustar la temperatura. Por ejemplo para generar choques térmicos o saltos súbitos en la temperatura	Mayor volumen de corrientes de agua de desecho
Intercambiadores de calor	El agua circula en un ciclo separado	El agua de enfriamiento puede contaminarse con material de la corriente que se enfría por pequeñas fugas en el intercambiador, si son compuestos volátiles, estos pueden generar COVs en la torre de enfriamiento. Corrientes de agua de enfriamiento de desecho. Salmueras gastadas.

Limpieza

Debido a los continuos cambios en la producción, estas industrias tienen procedimientos de limpieza bien establecidos para evitar la contaminación de un producto por los restos de la producción de otro.

La limpieza de equipos de proceso como reactores, centrifugas y tamices se hace usando agua, sosa caústica, ácido clorhídrico, acetona, solventes específicos y vapor, dependiendo del equipo y sustancias a ser removidas. El proceso se termina con agua para enjuagar o con un solvente orgánico (enjuague sin agua) cuando el secado del equipo es importante (Ullmann, 2001j).

La limpieza se puede hacer usando mangueras con agua presurizada para reducir el consumo de ésta. También está la limpieza con unidades (de limpieza) in situ, que consiste en limpiar el equipo en el lugar en donde está y sin entrar en ellos, usando dispersores de agua a presión, permitiendo la recuperación de líquidos (Ullmann, 2001j).

Los **impactos ambientales asociados** a esta operación son los siguientes (BREF, 2006):

- Corrientes de agua de desecho cargadas con sustancias residuales del proceso y usadas en la limpieza,

- Liberación de COVs si se usan solventes,
- Corrientes de solventes gastados con impurezas.

Por lo regular las corrientes de agua de desecho se llevan a tratamiento, algunas empresas utilizan sistemas de captura de vapores de solvente para disminuir estas emisiones (conectadas a un quemador elevado o algún otro sistema), algunas otras hacen la limpieza a una temperatura de cuarto menor para disminuir la emisión de COVs. Los solventes gastados se pueden reusar hasta cierto punto y luego manejarse como residuos peligrosos o destilarse para recuperarlos. En la destilación se generan lodos que contienen impurezas, generalmente se tratan como residuos peligrosos (BREF, 2006).

Abasto de energía

Se usan dos fuentes principales que son el vapor y la energía eléctrica. Por lo general, el vapor se produce en el sitio consumiendo combustibles fósiles mientras que la electricidad puede también generarse en el lugar o suplirse desde una fuente externa. La cogeneración de vapor y energía eléctrica resulta ventajosa en complejos grandes (Ullmann, 2001j).

La energía se suministra mediante calentadores equipados con quemadores de gas natural y/o combustóleo, la gran mayoría de las empresas prefieren el gas natural. Algunas veces los solventes gastados se utilizan como combustibles alternos con el debido permiso de las autoridades de regulación ambiental (Ullmann, 2001j).

El diseño del proceso y la integración energética ha tomado gran relevancia actualmente ya que disminuye los costos (al menos los de operación) y el impacto ambiental. Algunos procesos pueden generar energía que se puede recuperar .Los impactos ambientales principales tienen que ver con los gases de combustión que dependen del combustible utilizado (Ullmann, 2001j).

Sistemas de vacío

Muchos procesos requieren de una presión menor a la atmosférica, por lo que estos sistemas son comunes, el tipo particular dependen del volumen de los flujos, la diferencia de presión, la temperatura de operación, la tecnología disponible, el arreglo de la planta entre otros. El tipo de bomba de vacio también es relevante desde el punto de vista ambiental, el recuadro siguiente muestra un panorama general de algunas bombas de vacío y el impacto ambiental que conllevan.

Recuadro 73. Bombas de vacío en relación con el medio usado y el impacto ambiental que generan. Con información de (BREF, 2006)

Tipo de bomba	Medio	Impacto ambiental
Bomba de vacío de liquido circulante	Agua	Flujo elevado de corriente de agua de desecho. Posible contaminación con COVs. Los compuestos halogenados son

Tipo de bomba	Medio	Impacto ambiental
		un problema importante
	Solvente	Contaminación con la sustancia bombeada, se conectan por lo regular a sistemas de recuperación.
Bomba de vacío en seco	Sin medio y sin lubricación	Son sistemas limpios
	Sin medio, con lubricación	El aceite lubricante gastado constituye un residuo que se tiene que disponer o tratar adecuadamente

Sistemas de recuperación de materiales y de tratamiento de gases de desecho

Los sistemas de recuperación y/o abatimiento aplicados a corrientes de gases de desecho son varias y se seleccionan de acuerdo a los contaminantes presentes (particularmente la presencia de COVs) volumen de flujo y variaciones de éste y de concentraciones. Adicionalmente se tienen varios tipos de filtros para recuperar partículas. Para paros planeados o emergencias pueden ser necesario sistemas de respaldo y la modificación de itinerarios de producción (Ullmann, 2001j).

Los condensadores primarios y secundarios (no criogénicos) por lo regular van ligados a los reactores. Si se tienen corrientes de gases ricos en VOCs se pueden tratar con sistemas de oxidación (térmica o catalítica) usando otras corrientes ricas en oxigeno (corrientes de gases con olores). La diferencia entre un oxidador térmico y un incinerador es que el primero solo aplica para corrientes gaseosas mientras que el segundo pueden incluir gases líquidos y/o sólidos (Ullmann, 2001j).

El sistema de recolección de gases consta de un ambiente cerrado, del dispositivo de captura y de tuberías que lo conducen hacia el sistema de tratamiento (sistema de oxidación térmica, quemadores elevados etc.). Los riesgos de explosión se controlan mediante detectores de concentración o flamabilidad dentro del sistema de recolección de gases y actuando conforme las lecturas para mantener la mezcla por debajo del límite de explosividad (LEL, generalmente 25% abajo) o si es el caso, por encima del límite superior de explosividad (HEL). La figura siguiente muestra un esquema de los tratamientos (o recuperación) para corrientes de gases más comunes (Ullmann, 2001j).

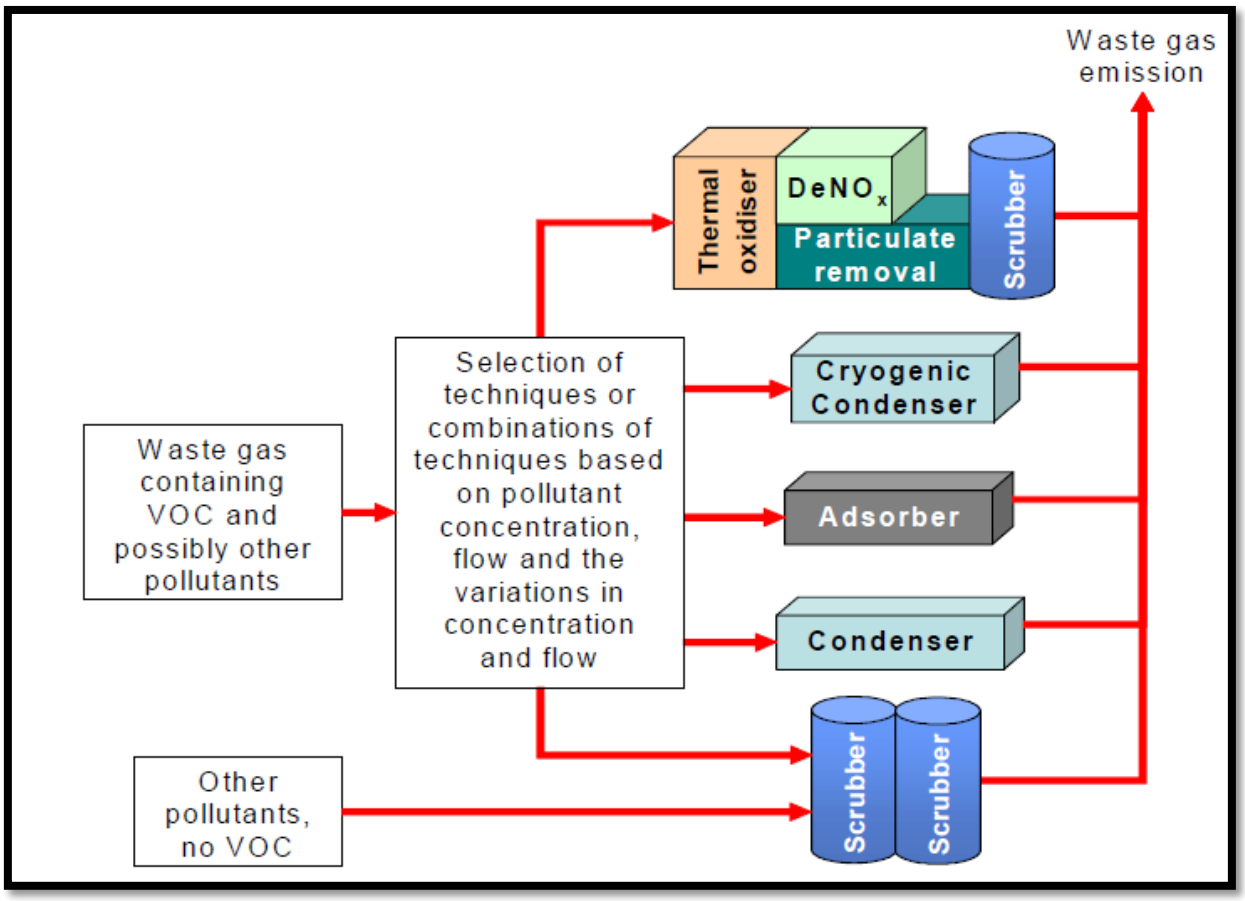


Figura 108. Sistemas de recuperación y/o abatimiento de contaminantes en corrientes de gases de desecho usados en la industria de química orgánica fina. Arte tomado de (BREF, 2006)

Sistemas de recuperación de materiales y de tratamiento de líquidos de desecho

Por lo regular, la mayor parte de las corrientes líquidas de desecho contienen agua y son tratadas en la planta de tratamiento de aguas de desecho o PTAR (WWTP por sus siglas en inglés). Aquellas corrientes que no son adecuadas para este tipo de instalaciones pueden recibir tratamiento previo especializado y luego complementarse con la PTAR. Algunas corrientes pueden incluso mandarse a incineradores, sobre todo aquellas que tienen un alto contenido de hidrocarburos y otros contaminantes (BREF, 2006).

Para asegurar una entrada lo más uniforme posible a la PTAR, se instalan tanques de balance y homogeneización, que sirven para reducir los niveles de toxicidad y ajustar otros parámetros antes de los tratamientos biológicos. La figura siguiente muestra un esquema de los tratamientos y secuencias de éstos más comunes dados a corrientes liquidas de desecho (Ullmann, 2001j).

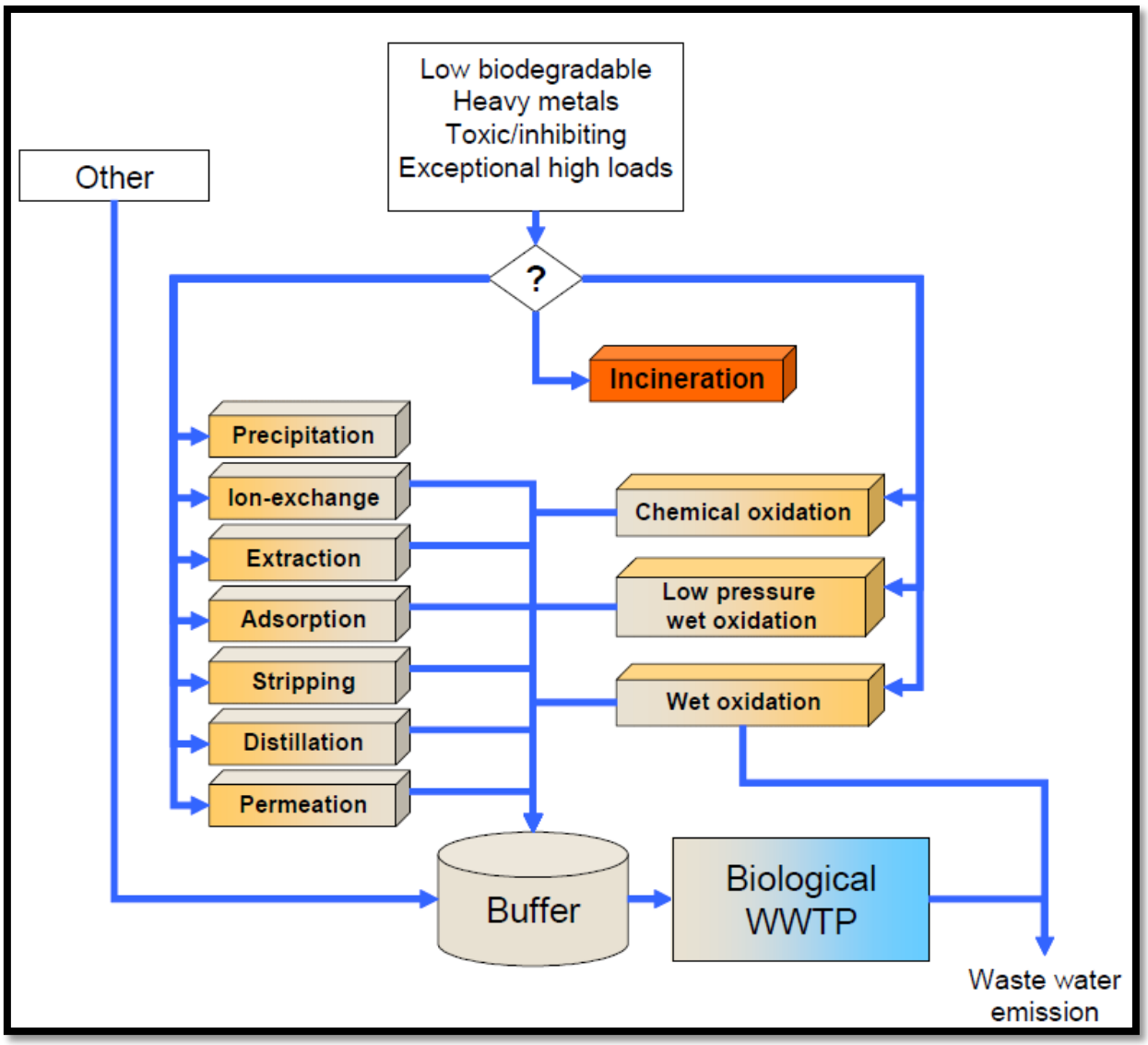


Figura 109. Secuencia de tratamientos más comunes aplicados a corrientes líquidas de desecho generadas en la industria química orgánica fina. Arte tomado de (BREF, 2006)

Protección del suelo y agua contra incendio

Para evitar problemas en el proceso productivo y para no contaminar el suelo con descargas de aguas contaminadas con o de sustancias peligrosas. La industria química cumple con 3 medidas principales (Ullmann, 2001j):

- Evitar las fugas y derrames de materiales,
- Retención de fugas mediante sistemas adecuados (drenajes aceitosos, acuosos, registros (tomas) de fugas de sellos de equipos etc.),
- Control y monitoreo del proceso y de sus emisiones (purgas, venteos, etc.).

Las medidas más básicas para capturar fugas, aguas de lavado o agua de lluvia contaminada por materiales de producción (o desecho) son (Ullmann, 2001j):

- Instalaciones con base de concreto o asfalto con selladores o impermeabilizantes apropiados,
- Zonas o basamentos bardeados para las áreas de producción,
- Piscinas de retención para aguas contaminadas.

El sistema o red de agua contra incendio se debe de diseñar de acuerdo al tipo de instalaciones a proteger, debe de contar con el volumen de agua suficiente, químicos contra incendios (según se necesite), sistema de bombeo y de aplicación adecuado (hidrantes, monitores, etc.) para el caso y siempre debe de estar listo para actuar. La presión mínima del sistema debe de ser la adecuada para garantizar un desempeño correcto en ese punto. El disponer del volumen de agua suficiente y con las condiciones adecuadas es indispensable para que la red realmente ayude a disminuir el riesgo de accidentes o catástrofes posibles (Ullmann, 2001j).

Recuperación de solventes

Este proceso se puede llevar a cabo dentro de las instalaciones de producción o fuera de ellas, las puede realizar la misma compañía o una de manejo de residuos o la proveedora del solvente. Los factores que influyen en la decisión de recuperación del solvente usado son:

- Requerimientos de pureza del solvente usado, al menos para un uso secundario del solvente recuperado,
- Requerimientos de pureza del solvente para poderlo comercializar,
- Complejidad de la separación requerida (formación de azeótropos, gasto de energía, diferencia de puntos de ebullición de los componentes, consumo de algún aditivo),
- Costos de recuperación respecto a los costos del solvente nuevo,
- Cantidad o volumen del solvente usado (y por consiguiente, gastado),
- Aspectos de seguridad,
- Otros aspectos (administrativos y legales por ejemplo).

Aunque es posible reusar y recuperar el solvente gastado con mucho éxito, actualmente todavía hay muchas empresas que por una razón u otra lo tratan como un desecho peligroso. La figura siguiente muestra una unidad de recuperación de solventes típicamente encontrada en plantas de la industria química orgánica fina.

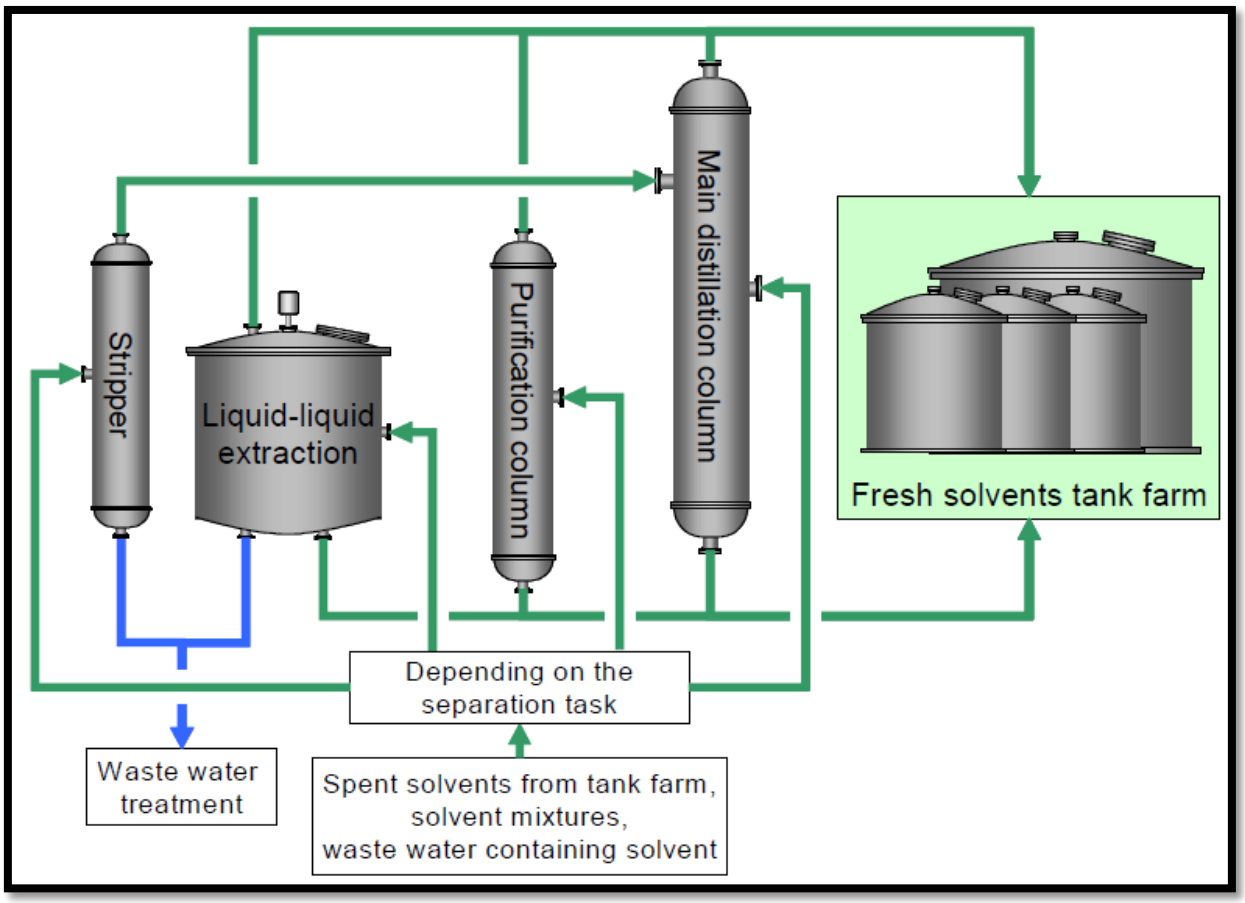


Figura 110. Sistema de recuperación de solventes típico de la IQOF, algunos casos puede ser necesario agregar más columnas, sobre todo con solventes con poca diferencia de puntos de ebullición o con necesidades de pureza mayores. Tomado de (BREF, 2006)

UNIDADES DE PROCESO Y OPERACIONES CONEXAS

N-acilación

Es una reacción muy utilizada en esta industria para producir grupos amino anilínicos previos a las cloraciones, nitraciones o sulfonaciones. Las arilidas (amidas del ácido acetoacético) son intermediarios importantes para muchos productos, entre los que destacan los pigmentos orgánicos.

Los agentes más importantes usados industrialmente en esta reacción son (Ullmann, 2001j):

- Ácido acético,
- Anhídrido acético u otros anhídridos carboxílicos,
- Dicetona,
- Ester acetoacético,
- Cloruro acético, otros haluros de acilo,

- N-carboxíl anhídridos.

La siguiente ecuación describe de forma general la reacción de sustitución que ocurre (Boyd, 1995):

$$R - NH_2 + X - CO - R \longrightarrow R' - NH - CO - R + HX$$

Donde el HX se libera y éste puede ser H_2O, CH_3COOH, C_2H_5OH, HCl etc. La reacción con dicetona es una adición. La siguiente figura muestra las operaciones típicas asociadas a esta unidad de proceso.

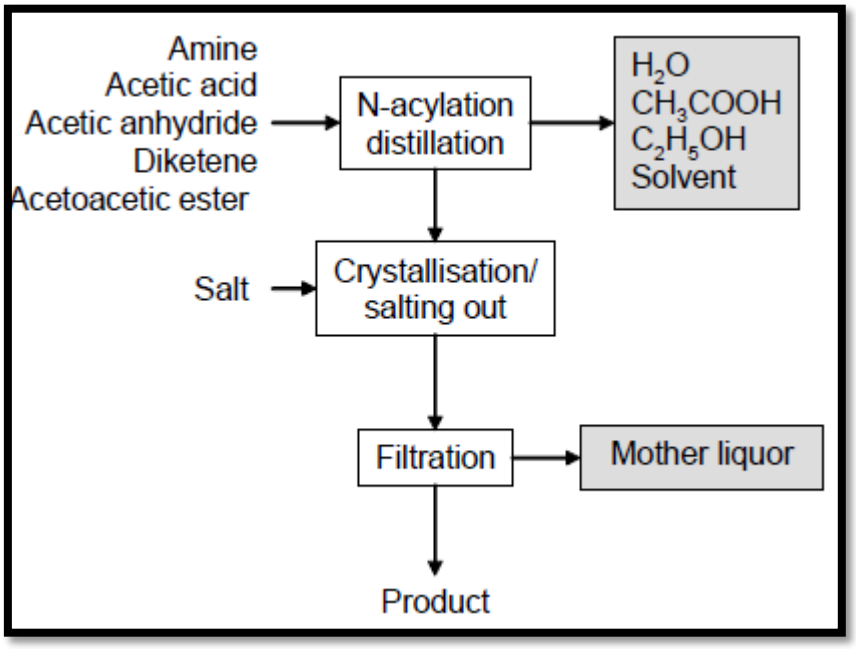


Figura 111. Operaciones asociadas a la N-acilación. Estas son frecuentemente realizadas en plantas químicas. Las corrientes de desechos se muestran en fondo gris. Arte tomado de (BREF, 2006)

Las principales corrientes de desechos producidos de esta unidad de proceso son (BREF, 2006):

- Gases de desecho con compuestos como ácidos orgánicos (ie acético), alcoholes (etanol) y posiblemente solventes como xilenos (COVs),
- Corrientes líquidas de desecho (licores madre de desecho) con cargas elevadas de compuestos orgánicos de bajo peso molecular que dependen del proceso particular, una pequeña parte del producto y subproductos formados, aluminio y compuestos orgánicos halogenados si se usan compuestos de halógenos (como el cloruro acético).

Los COVs pueden ser recuperados mediante condensación y luego se pueden reusar internamente o comercializar, según el grado de pureza. Si el proceso se lleva a cabo en solución acuosa, las corrientes líquidas de desecho tendrán una carga todavía mayor de compuestos orgánicos (comúnmente etanol y ácido acético) lo que puede causar problemas en la PTAR, lo que hace necesario una etapa de pretratamiento (BREF, 2006).

La cantidad de contaminantes producidos varía según el proceso llevado a cabo en particular, por ejemplo la acetilación del ácido 2-naftilamina-8-sulfónico en solución acuosa genera por cada tonelada de producto (de esta unidad de proceso solamente) en la corriente de aguas de desecho, hasta 1200kg de sulfato de amonio, 1000kg de materia orgánica medida como DQO y 2000kg de lodos (después del tratamiento) (BREF, 2006).

Alquilación con haluros de alquilo

Estas reacciones son importantes etapas en la industria química orgánica, principalmente para la síntesis de fármacos y de agroquímicos. Algunos de los haluros de alquilo más usados son el cloruro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de isopropilo, cloruro de terbutilo y el cloruro de bencilo (BREF, 2006).

La reacción química se ejemplifica básicamente mediante la metilación del cloruro de metilo mostrada a continuación:

$$\mathrm{R-NH_2 + 2CH_3Cl + 2NaOH \longrightarrow R-N(CH_3)_2 + 2NaCl + 2H_2O}$$
$$\mathrm{R-N(CH_3)_2 + CH_3Cl \longrightarrow R-NCH_3)_3 + Cl^-}$$

Las posibles reacciones paralelas se deben considerar para cada caso. En general el uso de haluros de alquilo de bajo peso molecular conlleva a la formación de una variedad de compuestos de bajo peso molecular como alcoholes, éteres, agua y sales. El mismo ejemplo anterior se puede usar para ejemplificar la formación de estos subproductos (Ullmann, 2001j):

$$\mathrm{CH_3Cl + NaOH \longrightarrow CH_3OH + NaCl}$$
$$\mathrm{CH_3OH \longrightarrow CH_3-O-CH_3 + H_2O}$$

Las operaciones conexas a esta unidad de proceso son muy diversas, por lo que no existe un esquema “típico” que se pueda seguir. La producción de cada compuesto necesita ser considerada individualmente, tomando en cuenta factores químicos, de ingeniería y económicos (Ullmann, 2001j).

Las corrientes de desecho de la alquilación con halogenuros de alquilo son (BREF, 2006):

- Gases, conteniendo COVs provenientes de los reactivos (materias primas) y aquellos formados por reacciones paralelas (subproductos),
- Corrientes líquidas con altas cargas de compuestos orgánicos provenientes de las materias primas, productos (en mucho menor proporción) y subproductos.

El tratamiento para los gases de desecho generalmente incluye la oxidación térmica, en los casos en los que se tienen compuestos muy solubles en agua se usan lavadores con agua. La carga orgánica de la absorción se lleva a tratamiento biológico en la PTAR. Las altas cargas de las corrientes líquidas (de desecho)

pueden hacer necesario una unidad de pretratamiento que generalmente es de extracción con vapor y luego llevando los gases a un oxidador térmico. La siguiente figura resume la secuencia de control de emisiones antes mencionada (BREF, 2006).

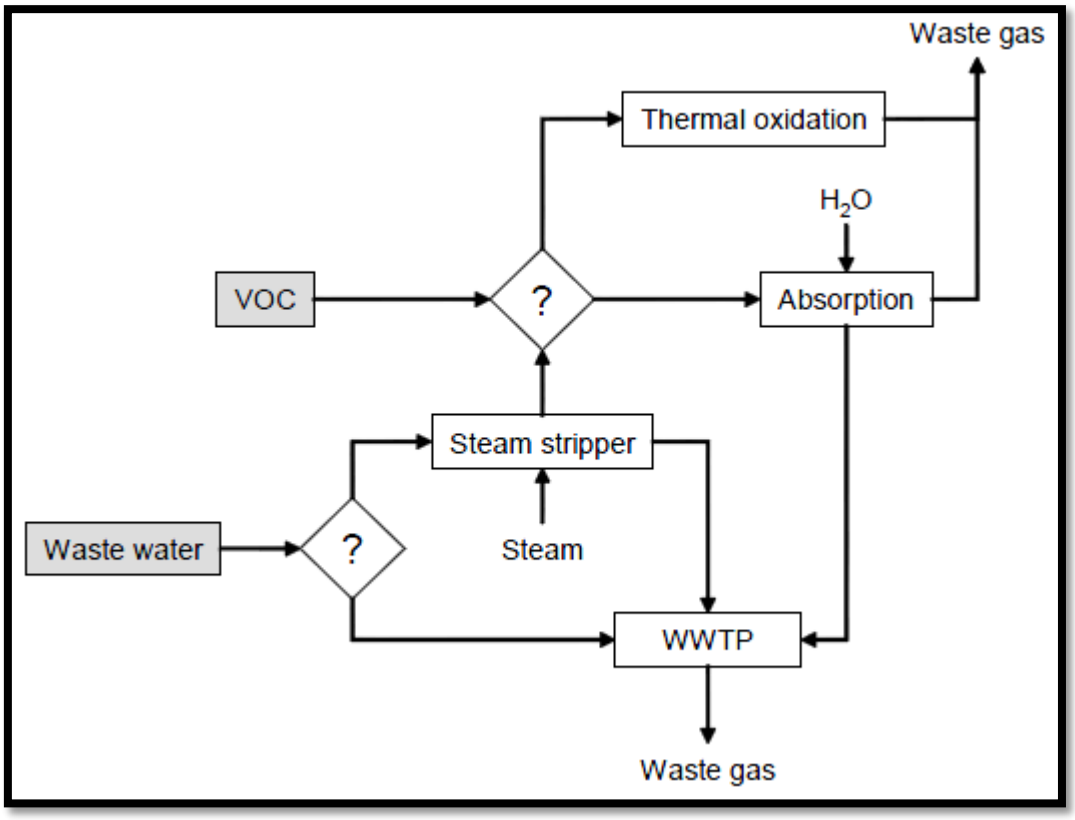


Figura 112. Secuencia de tratamiento de corrientes de desecho provenientes de la alquilación con halogenuros de alquilo. Arte tomado de (BREF, 2006)

Condensación

De amplio uso en la industria química orgánica, aplicada a una gran variedad de cadenas de síntesis de intermediarios y compuestos finales. Algunos ejemplos son la formación de compuestos “azo” y poli “azo” que son intermediarios para hacer colorantes y pigmentos orgánicos y la ciclación de heterociclos como pirazolones, índoles, triazoles, pirimidinas y tiazoles. (Ullmann, 2001j), (Boyd, 1995).

La característica más notable de la condensación es la liberación de agua o amoniaco al unirse dos moléculas (o condensarse). La siguiente ecuación muestra la reacción descrita (Boyd, 1995):

$$R - COOH + R' - NH_2 \longrightarrow R - CO - NH - R'$$

La remoción de agua es clave para mover el equilibrio, favoreciendo a los productos deseados. Las operaciones conexas a esta unidad de proceso son muy diversas, por lo que no existe un esquema “típico” que se pueda seguir. La producción de cada

compuesto necesita ser considerada individualmente, tomando en cuenta factores químicos, de ingeniería y económicos (Ullmann, 2001j).

Las principales corrientes de desecho derivadas de la condensación son las siguientes (BREF, 2006):

- Gases conteniendo COVs de solventes y reactivos (materias primas) volátiles,
- Corrientes líquidas con carga orgánica que consiste en restos de materias primas, producto y sobre todo de subproductos,
- Corrientes líquidas de extracciones y lavado de producto, también conteniendo altas cargas de materia orgánica.

Las corrientes de gases de desecho se tratan generalmente con oxidadores térmicos, si hay compuestos muy solubles en agua se usan torres absorción (lavadores) con agua. La carga orgánica del agua de lavado se trata posteriormente en unidades biológicas en la PTAR. Las corrientes líquidas de desecho se llevan a una unidad de pre tratamiento (varia su tipo), tratamiento biológico o térmico (incineración) dependiendo principalmente de la carga y facilidad de degradación del contenido. Los residuos orgánicos se consideran para destilación y reúso dentro y/o fuera de sitio. Los residuos sólidos de la destilación (lodos) se incineran. La siguiente figura muestra un resumen de las técnicas de control de emisión de contaminantes al medio ambiente (BREF, 2006).

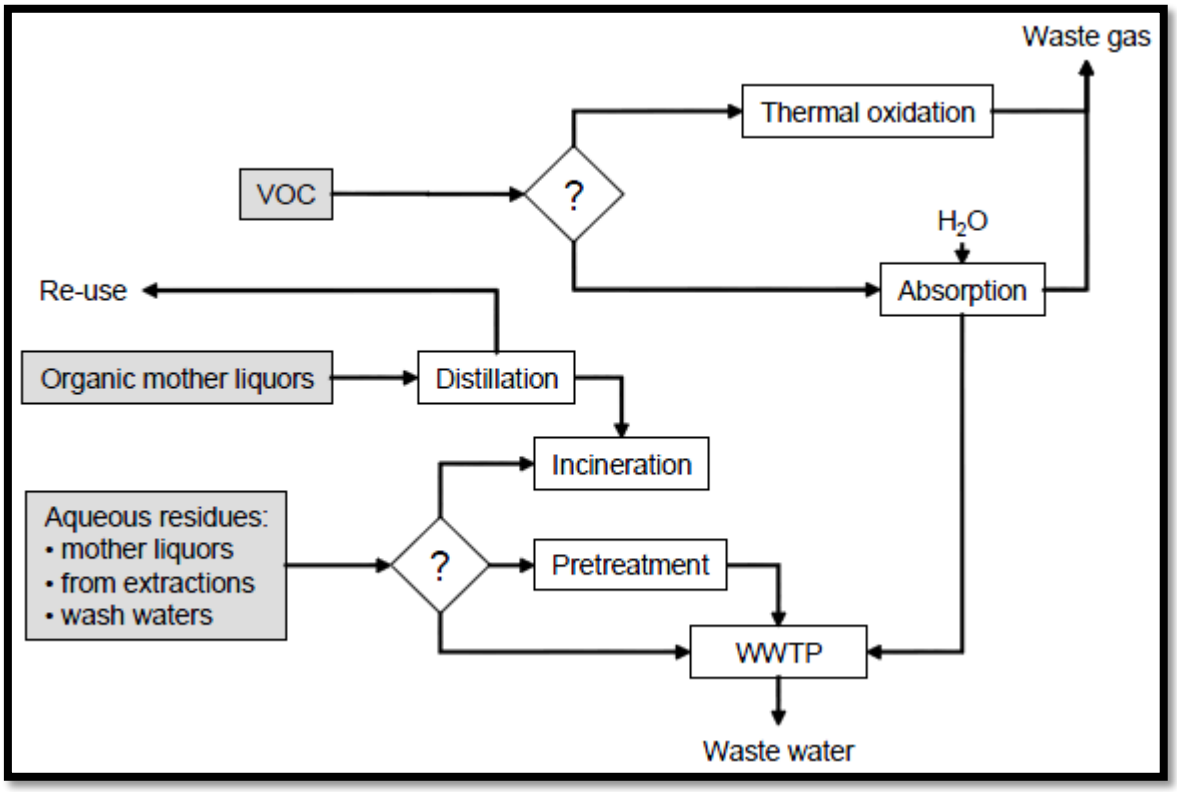


Figura 113. Tratamiento de corrientes de desecho generadas por la unidad de proceso de condensación (química) típica. Arte tomado de (BREF, 2006)

Como ejemplo de corrientes de desecho y tratamiento se tiene la siguiente información: de la síntesis de un ingrediente activo farmacéutico que recurre a la condensación (química) se generan 10m^3/año de una corriente líquida de desecho con 80g/L de materia orgánica medida como DQO, correspondientes a 64g/L de DBO y 43g/L de nitrógeno total, el tratamiento dado es la incineración. Otra planta que produce un intermediario para elaborar productos de limpieza genera 17,000m^3/año de una corriente líquida de desecho con un total de 2.8g/L de compuestos orgánicos totales (degradables en un 73%) y 300mg/L de compuestos orgánicos halogenados adsorbibles. (AOX por sus siglas en inglés), el tratamiento dado por la empresa es de tipo biológico en una PTAR (BREF, 2006).

Diazotación y copulación de sales de diazonio

Esta unidad de proceso es sumamente importante en la manufactura de ingredientes farmacéuticos activos y lo es todavía más para la manufactura de azo compuestos usados como pigmentos, que son coloridos y muy importantes hoy en día. Los azocompuestos también sirven para sintetizar otros muchos compuestos ya que son susceptibles de una gran variedad de reacciones de sustitución como la de reemplazo por halógenos (como la reacción de Sandmeyer), por el grupo cianuro y formación de ácidos carboxílicos, por el grupo “OH” y por “H” (Boyd, 1995).

En la manufactura de pigmentos orgánicos es frecuente que después de la diazotación y copulación de sales de diazonio se lleve a cabo una reacción de acomplejamiento con un metal (Ullmann, 2001j).

La reacción de diazotación es la primera y se lleva a cabo entre nitritos y aril aminas, preferentemente con nitrito de sodio y usualmente en una solución acuosa de un ácido inorgánico como el HCl (para generar NaCl) a temperaturas cercanas a los 0ºC. el resultado de la reacción es la correspondiente sal de diazonio. Las arilaminas básicas débiles requieren de una mayor concentración de ácido (mas “NO_2”) ya que si no se forman diazoaminas (Ar-N=N-HN-Ar). Además, se usan ácidos concentrados para impedir que los diazocompuestos derivados de arilaminas básicas débiles se hidrolicen en soluciones diluidas. La figura siguiente muestra la reacción de diazotación, seguida de la de copulación de sales de diazoni (Boyd, 1995).

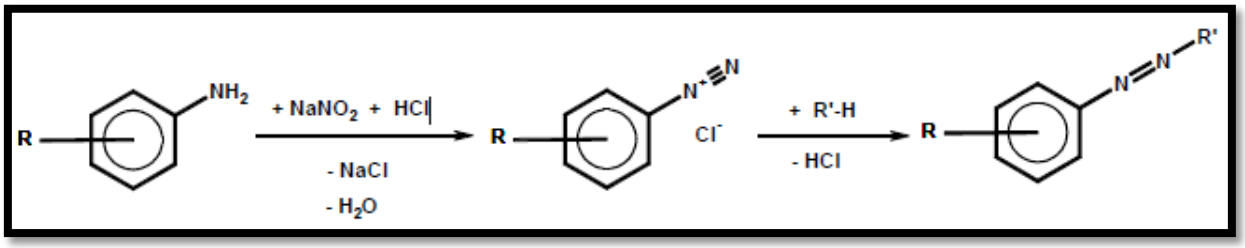


Figura 114. Reacción de diazotación con nitrito de sodio en ácido clorhídrico y copulación de la sal de diazonio formada con otro compuesto generalmente aromático. Arte tomado de (BREF, 2006)

La reacción de copulación es una sustitución electrofilia de la sal de diazonio formada, con otro compuesto de tipo “RH” que por lo general es un aromático (fenoles, naftoles y aminas son los más comunes), el producto es un “azocompuesto”, el grupo funcional diazonio se mantiene en el producto, contrariamente a las reacciones de sustitución antes mencionadas en las que se pierde el nitrógeno. El grupo diazonio es el responsable de las propiedades de estos compuestos (Boyd, 1995).

Las reacciones paraleas que pueden ocurrir durante el proceso son las siguientes (Boyd, 1995):

- Formación de diazoaminas,
- Descomposición de las sales de diazonio formando fenoles,
- Formación de distintos tipos de isómeros,
- Reacciones de isómeros presentes en las materias primas.

La secuencia de operaciones típica para la diazotación y copulación de sales de diazonio en la manufactura de pigmentos se muestra en la siguiente figura.

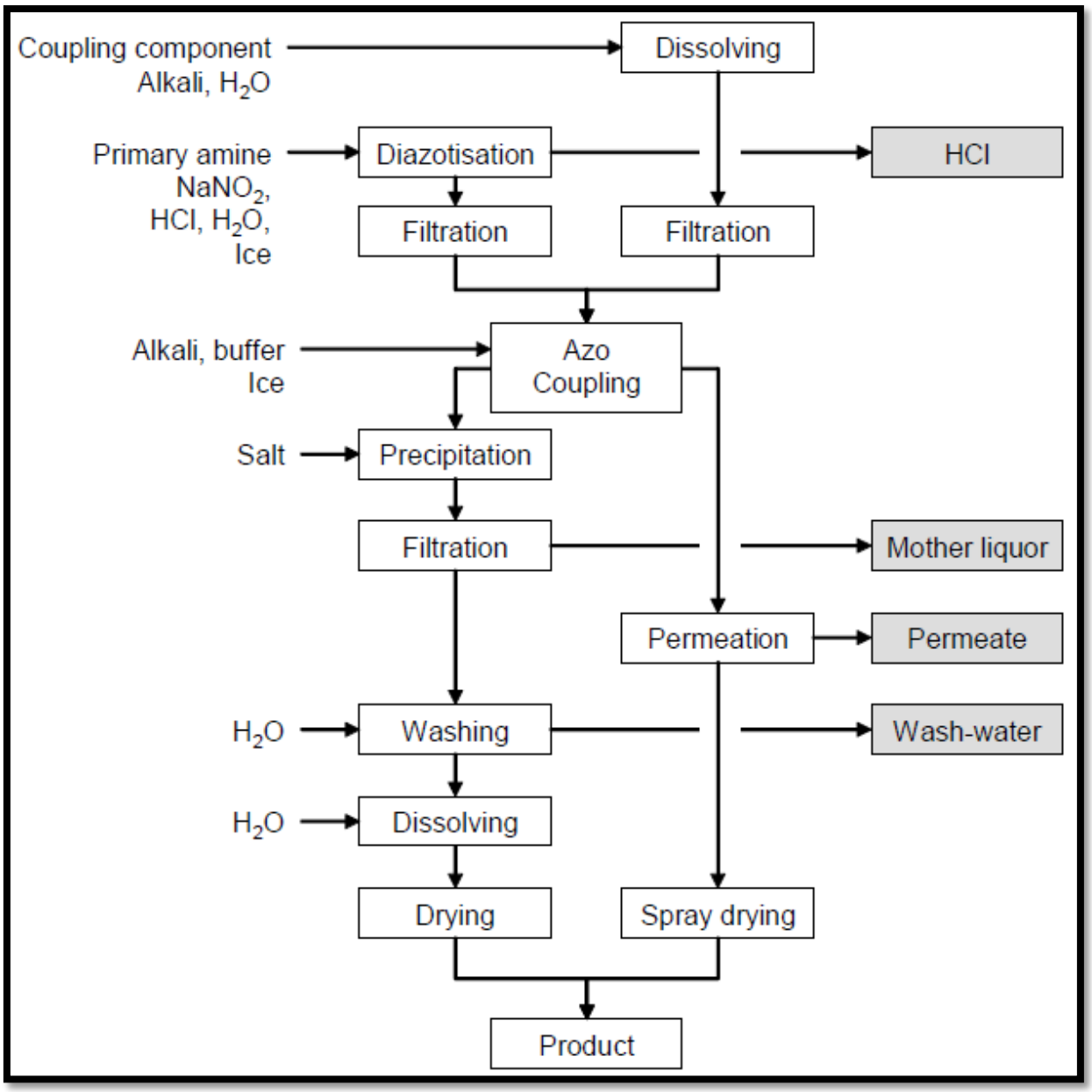


Figura 115. Secuencia de operaciones típicas, asociadas a la producción de pigmentos orgánicos mediante diazotación y copulación de sales de diazonio. Las entradas de materias primas e insumos están a la izquierda mientras las corrientes de desecho se indican con fondo gris. Arte tomado de (BREF, 2006)

El nitrito de sodio se añade en exceso a la solución o suspensión de la arilamina (diazo compuesto) en el tanque de diazotación. La reacción se enfría hasta los 0ºC añadiendo hielo o una salmuera de enfriamiento. En un tanque separado, el agente de copulación se disuelve en agua con un álcali. Amabas soluciones se clarifican mediante filtrado y se adicionan al recipiente de copulación. La secuencia de adición depende del caso particular y las condiciones precisas de reacción (pH, temperatura) establecidas mediante la adición de un álcali y/o de hielo (Ullmann, 2001j).

Una vez terminada la reacción, el efluente se clarifica mediante filtración sobre SiO_2, Al_2O_3 o carbón activado para eliminar los restos de la amina que no reaccionó y las sales formadas y los otros subproductos no deseados (compuestos orgánicos de diferente tipo). Después el producto se precipita mediante un cambio de pH o de concentración de sal para luego ser filtrado, lavado, disuelto y secado hasta cumplir con el estándar predeterminado. De forma alternativa, el efluente de reacción puede enviarse a una unidad de "permeación presurizada" seguida de un secador cuyo tipo varía (de banda, centrífugo, de torre de rocío o de horno) (Ullmann, 2001j).

La permeación presurizada consiste en una membrana que deja pasar el agua, las sales y subproductos orgánicos (de bajo peso molecular) pero no los pigmentos (producto) formados. Esta última alternativa reduce entre un 80 y un 90% el volumen de las corrientes liquidas de desecho y las emisiones de contaminantes por tonelada de producto (Ullmann, 2001j).

Las principales corrientes de desecho generadas por la diazotación y copulación de sales de diazonio son las siguientes (BREF, 2006):

- Gases provenientes de la diazotación, conteniendo HCl,
- Corrientes líquidas con una alta carga de materia orgánica medida como DQO que además es de difícil degradación. Compuestos orgánicos halogenados si se usan materias primas halogenadas, altas concentraciones de sales y metales pesados provenientes de la formación de complejos metálicos colorantes (si aplica),
- Aguas de lavado con cargas menores de materia orgánica medida como DQO (de difícil degradación), puede incluir compuestos orgánicos halogenados y metales pesados de la formación de complejos metálicos colorantes,
- Permeato (solución libre de pigmento) proveniente de la unidad de permeación a presión, que contiene una carga relativamente baja de materia orgánica (DQO), posiblemente materia orgánica halogenada y una baja carga de sal.

Los tratamientos asociados a estas corrientes son: Los gases de desecho se tratan en lavadores con agua (absorción), las corrientes liquidas de desecho con altas cargas de contaminantes y especialmente aquellas de difícil destrucción se llevan a tratamientos especiales como oxidación química, oxidación húmeda, oxidación húmeda a baja presión o incineración. Si la corriente es más fácilmente degradable se envía a una planta de tratamiento de aguas (PTAR) "común" que incluye tratamientos biológicos. Las aguas de lavado de gases también se envían a la PTAR. La siguiente figura resume la información anterior (BREF, 2006).

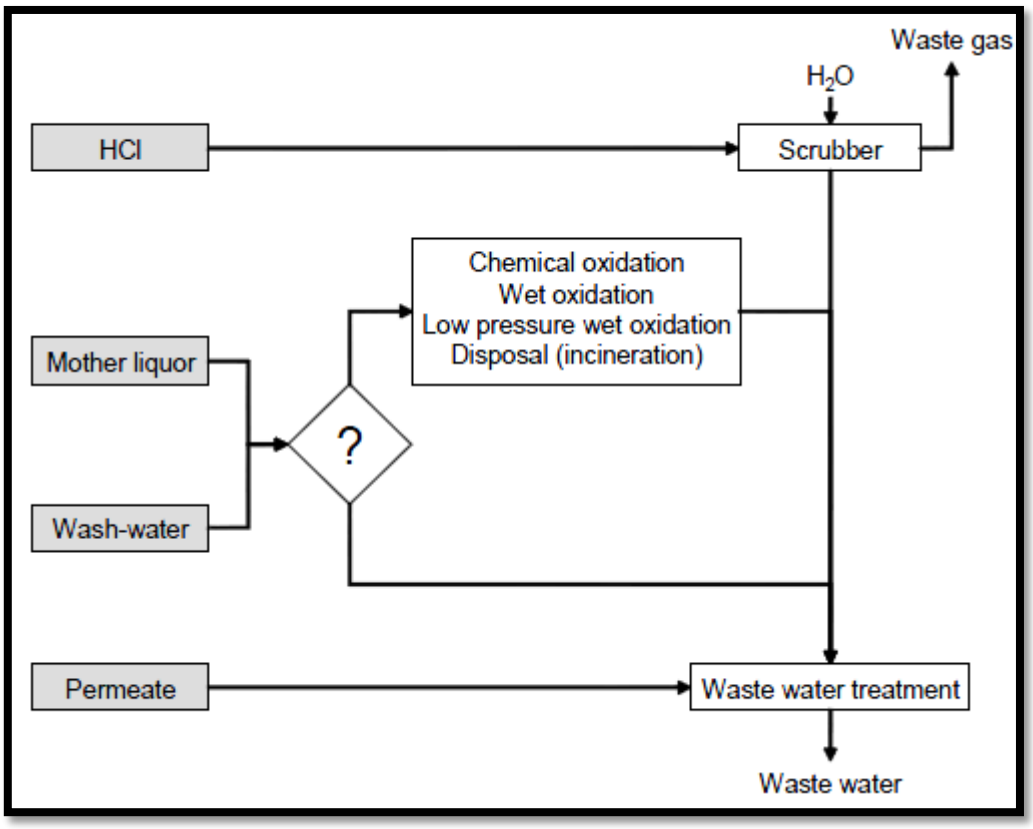


Figura 116. Secuencia típica de tratamientos de corrientes de desechos generadas durante la diazotación y copulación de sales de diazonio. Arte tomado de (BREF, 2006)

Esterificación

Los esteres orgánicos son de considerable importancia hoy en día. Dada su naturaleza altamente lipofílica e hidrofóbica y baja polaridad, son muy usados como solventes, extractantes y diluyenyes. El acetato de etilo es el solvente técnico más común. Grandes cantidades de esteres, especialmente ftalatos, adipatos y esteres de ácidos grasos se usan como plastificantes. Los que tienen un olor agradable se usan en fragancias, saborizantes, cosméticos y jabones. Los esteres pueden ser convertidos en varios derivados y son intermediarios muy valiosos en la síntesis de vitaminas y fármacos (Ullmann, 2001j).

Actualmente se conoce una gran variedad de métodos para sintetizarlos, el más común simple y barato es a partir de la reacción de esterificación de un alcohol con un ácido carboxílico con la correspondiente eliminación de agua (Boyd, 1995), (Ullmann, 2001j). La reacción se muestra claramente en la siguiente figura:

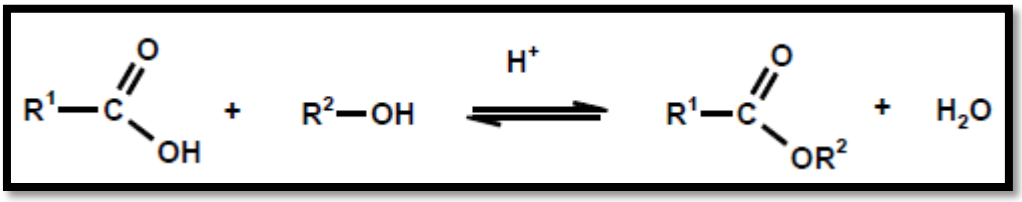


Figura 117. Reacción de esterificación de un alcohol con un ácido carboxílico, eliminando una molécula de agua. Arte tomado de (BREF, 2006)

La esterificación es la reacción inversa de la hidrólisis y conlleva a un equilibrio con ella, razón por la cual solo se logra un avance cuantitativo de la reacción deseada (la esterificación en este caso) mediante la remoción continua de al menos un producto, el ester o el agua. En el caso de la transesterificación, se libera una molécula del alcohol correspondiente en lugar del agua (Boyd, 1995).

Algunos catalizadores efectivos y muy usados en la industria son el ácido sulfúrico, clorhídrico, cloro sulfúrico y los arilsulfónicos como el p-toluensulfónico. Los ácidos, fosfórico, polifosfóricos y mezclas de ácidos se utilizan también en algunos casos. Si los ácidos son adsorbidos en un soporte sólido, la esterifación puede hacerse en continuo (Ullmann, 2001j).

La remoción de agua normalmente involucra la adición de agentes de separación, que forman azeótropos con puntos de ebullición relativamente bajos y con alto contenido de agua. Normalmente se usan tolueno, xileno, ciclohexano, benceno o tetra cloruro de carbono entre otros (Ullmann, 2001j).

La reacción se lleva a cabo generalmente mediante el reflujo de la mezcla reaccionante hasta que toda el agua haya sido removida. El agua o el éster se sacan del equilibrio mediante destilación. El agua se elimina con la ayuda de un compuesto que forme un azeótropo con ella, usualmente se usa un alcohol como agente de separación. Después de la condensación, el azeótropo se separa en una fase acuosa y otra orgánica, mientras que el alcohol se recicla al reactor. En algunos casos muy particulares, se usa un cosolvente como benceno o tolueno al condensado para ayudar a la separación de la fase orgánica (Ullmann, 2001j).

Muchos esteres son producidos de forma continua utilizando resinas de intercambio iónico como catalizadores. Los reactivos pasan a través o sobre el catalizador sólido, sin que sea necesario una etapa de separación o neutralización del catalizador. La siguiente figura describe la secuencia de operaciones típica asociada a la esterificación (Ullmann, 2001j).

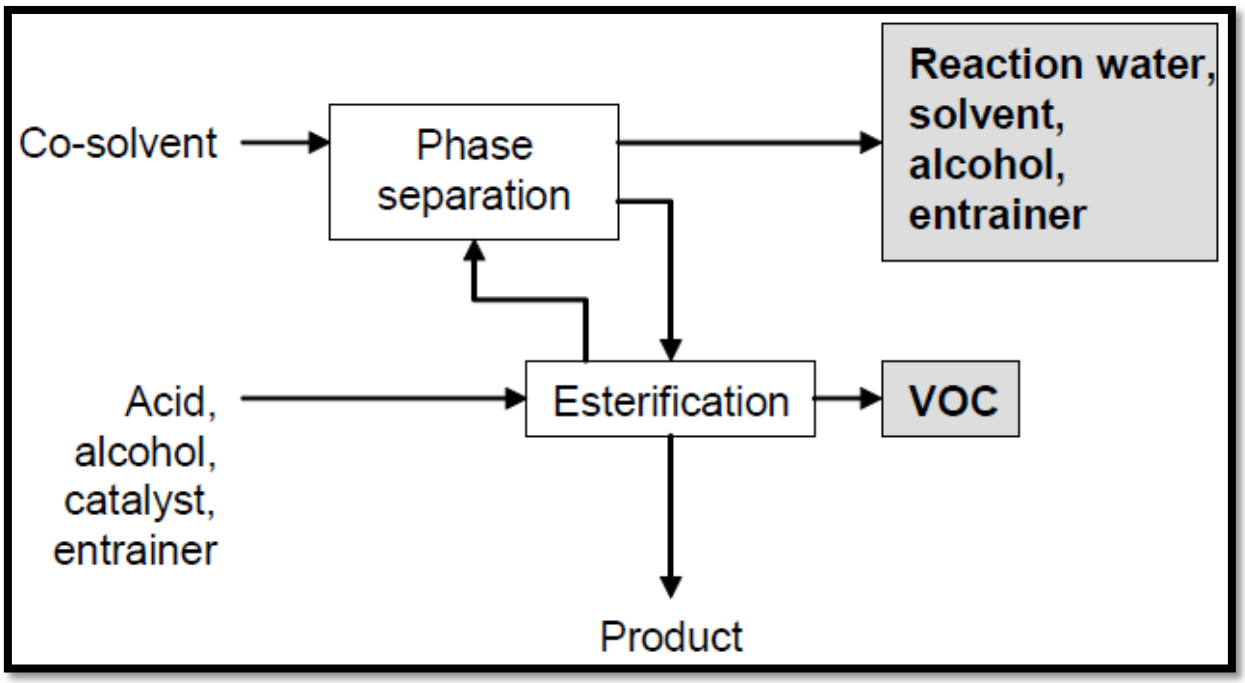


Figura 118. Secuencia de operaciones típica asociada a la esterificación. A la izquierda se ven las entradas de insumos y materias primas, a la derecha, en fondo gris, las corrientes de desecho. Arte tomado de (BREF, 2006)

El tratamiento de los gases de desecho por lo general incluye un oxidador térmico para eliminar los COVs, seguido de un lavador de agua (absorción) antes de descargar la corriente a la atmósfera. La fase orgánica separada después de la condensación del azeótropo se lleva a una unidad de recuperación que permite reusar el alcohol y solventes. La fase acuosa se envía, junto con el agua de lavado, a una PTAR (BREF, 2006). La siguiente figura ejemplifica estas técnicas:

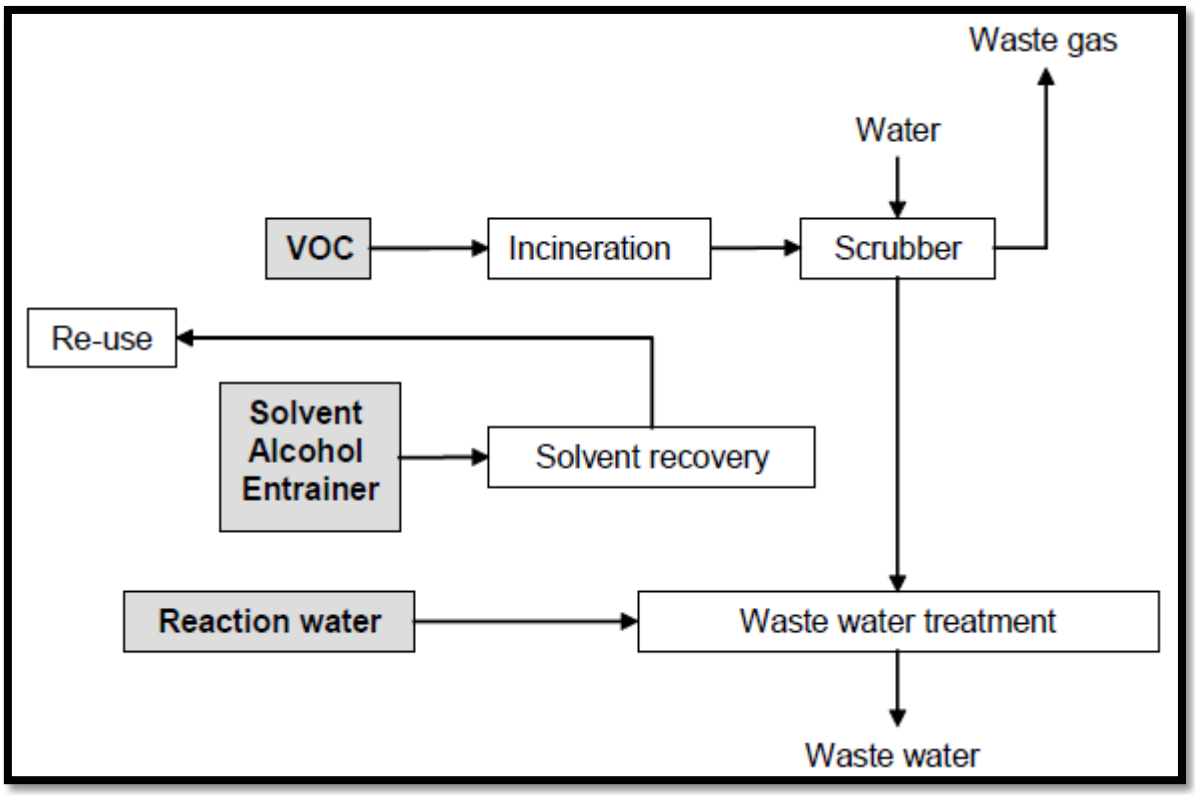


Figura 119. Tratamiento de corrientes de desecho generadas durante la esterificación y operaciones conexas. Arte tomado de (BREF, 2006)

Halogenación

Es uno de los procesos más importantes y versátiles en la química. La aplicación industrial es dominada por las cloraciones, dada la diferente reactividad y mayor costo del bromo, yodo y flúor.

La cloración de cadenas laterales de aromáticos de alquilo, particularmente de aquellos basados en el tolueno o xileno, así como la halogenación del anillo aromático, tienen un lugar muy importante en la industria química orgánica actual por su papel como intermediarios en la manufactura de productos de prácticamente todos los tipos, como pigmentos, plásticos, fármacos, saborizantes y fragancias, biocidas, catalizadores, inhibidores entre otros. La bromación es un proceso clave en la química de la antraquinona y la manufactura de retardantes de flama orgánicos (Ullmann, 2001j).

Los hidrocarburos polihalogenados tienen un impacto ambiental particularmente elevado, sobre todo por su dificultad de degradación (son persistentes) y toxicidad, entre estos compuestos están los bencenos, toluenos y bifenilos que en años recientes han sido objetos de prohibiciones y programas de sustitución, así como de una regulación de desechos (que los contengan) más estricta. Estos compuestos también pueden generarse por reacciones paralelas, por ejemplo en la cloración es común obtener como subproducto bifenilos policlorados y/o hexaclorobenceno. Por

último, la combustión de aromáticos clorados puede generar policlorodibenzo dioxinas y policlorodibenzo furanos (PCDD/PCDF), referidas muchas veces como dioxinas y furanos (BREF, 2006).

La reacción química es muy simple, consiste en el reemplazo de un átomo de hidrógeno (H) por un halógeno (X), generando un ácido de haluro y el halógeno orgánico correspondiente. La siguiente figura muestra las ecuaciones típicas (Boyd, 1995):

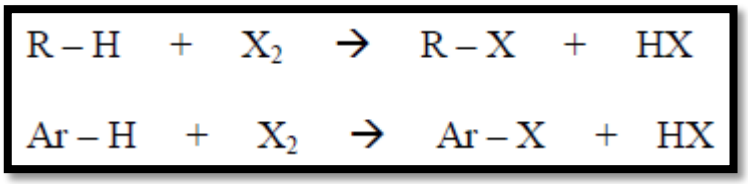


Figura 120. Reacciones típicas de halogenación de hidrocarburos alifáticos (R) y aromáticos (Ar). Arte tomado de (BREF, 2006)

Las dos reacciones anteriores son exotérmicas pero la halogenación alifática sigue un mecanismo de cadena de radicales libres iniciada por luz ultravioleta, mientras que la halogenación de compuestos aromáticos se basa en un mecanismo electrofílico apoyado por catalizadores de Firedel-Crafts que típicamente son ácidos de Lewis (Boyd, 1995).

En la industria, se usa una gran variedad de solventes orgánicos y acuosos, dentro de los más usados para la halogenación se encuentran el tetracloruro de carbono, diclorobenceno y el triclorobenceno (Ullmann, 2001j).

Para la bromación de anillos aromáticos es más eficiente generar el bromo in situ a partir del ácido bromhídrico y cloro gas.

$$\mathrm{ArH + HBr + Cl_2 \longrightarrow ArBr + 2HCl}$$

Otro enfoque para esta unidad de proceso es el uso de un alcohol como solvente para coproducir un bromuro de alquilo útil, mediante la reacción del HBr (subproducto) con el alcohol. Como ejemplo se puede citar al bromuro de metilo (CH_3Br), que se produce usando metanol como solvente. El CH_3Br se utiliza ampliamente como fumigante (Ullmann, 2001j).

La cloración de cadenas laterales de toluenos es de importancia industrial mayor para generar productos análogos a los cloruros de bencilo. La reacción se lleva a cabo mediante el mecanismo de cadena de radicales libres, generando una molécula de HCl en cada etapa. El proceso completo genera una mezcla de los tres productos, cuyas proporciones dependen de la razón de tolueno/cloro. La siguiente figura muestra este proceso (Ullmann, 2001j).

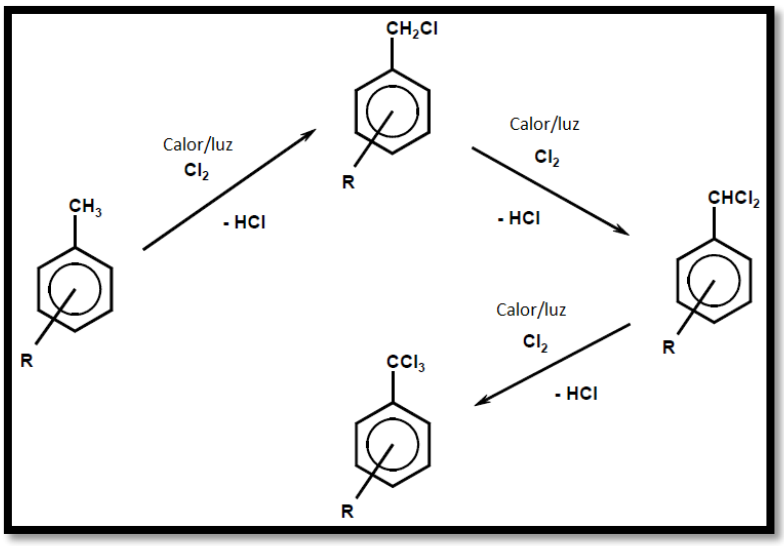


Figura 121. Cloración en serie del tolueno para generar los 3 productos clorados posibles del grupo metilo del anillo aromático. El producto final será una mezcla de los cuatro compuestos observados. Arte tomado de (BREF, 2006)

Las posibles reacciones paralelas llevan a la formación de policlorobifenilos o hexaclorobenceno como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$2Cl_nC_6H_{5-n} - CCl_3 + Cl_2 \longrightarrow Cl_nC_6H_{5-n} - C_6H_{5-n}Cl_n + 2CCl_4$$
$$Cl_2C_6H_3 - CCl_3 + 4Cl_2 \longrightarrow C_6Cl_6 + CCl_4 + 3HCl$$

Una etapa común posterior a las reacciones anteriores es la hidrólisis de los subproductos generados para obtener los benzaldehídos o cloruros de benzoilo análogos a los obtenidos por agentes alcalinos o ácidos (Ullmann, 2001j).

La siguiente figura muestra la secuencia de operaciones conexas a la halogenación para productos destilados.

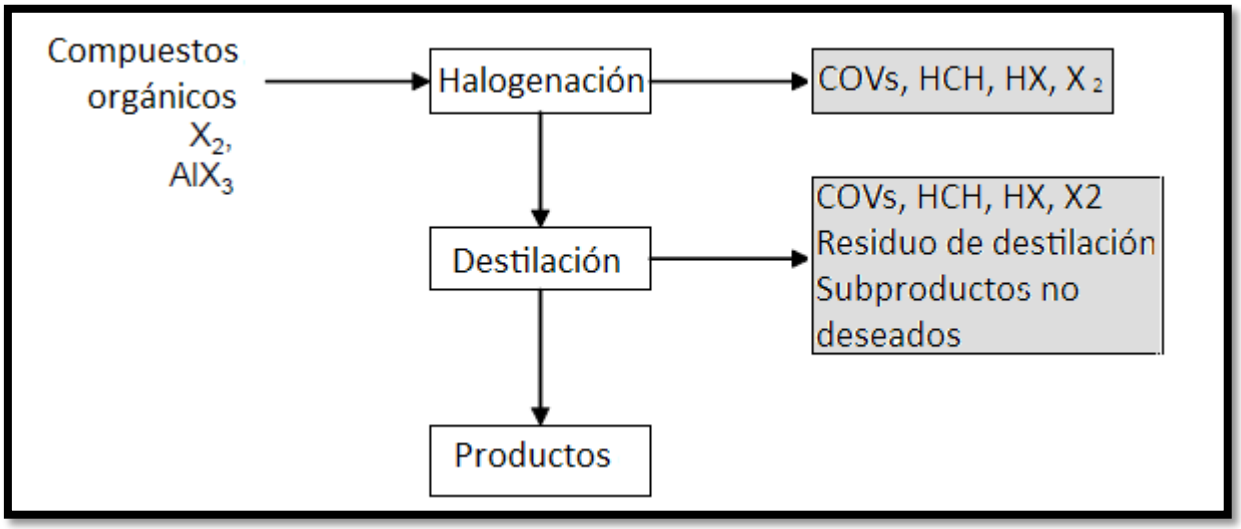


Figura 122. Secuencia de operaciones conexas a la halogenación, a la izquierda se aprecian las entradas de materias primas y a la derecha en fondo gris, las corrientes de desecho típicas. Arte tomado de (BREF, 2006)

Para el caso de los productos precipitados, la secuencia de operaciones conexas es un poco mayor, ésta se muestra claramente en la figura siguiente.

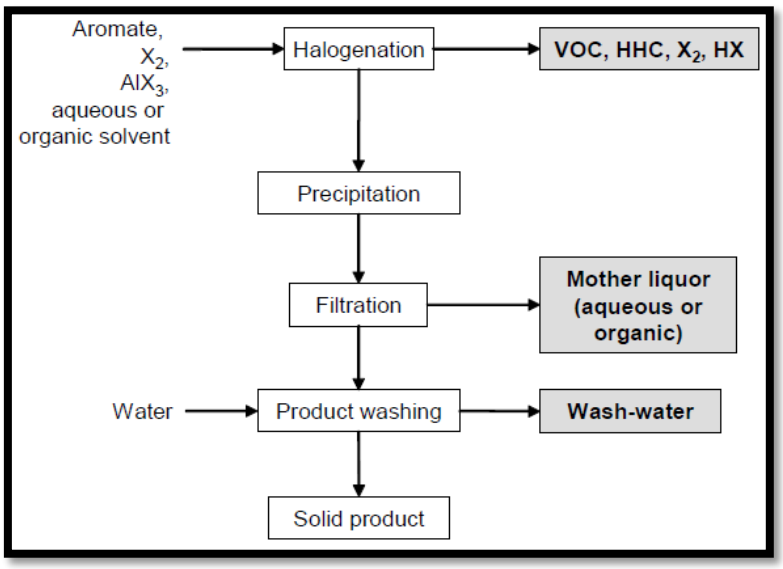


Figura 123. Operaciones asociadas al proceso de halogenación para obtener productos sólidos. A la izquierda se observan las entradas de materias primas e insumos y a la derecha las corrientes de desecho típicas. Arte tomado de (BREF, 2006)

En una operación por lotes típica, el halógeno es adicionado a al aromático o a la solución de éste. Los materiales de que esta hecho el reactor depende de los reactivos y el mecanismo de reacción. El calor de reacción se controla mediante la tasa de adición del halógeno y se planea según la capacidad del sistema de refrigeración. La elección del perfil de temperatura se basa en la reactividad del compuesto aromático. Una vez que se complete la reacción, el desgasado se lleva a cabo con nitrógeno. El producto es destilado o precipitado (mediante enfriamiento o adición de agua) y la lechada resultante se filtra, lava y seca posteriormente (Ullmann, 2001j).

La mayor parte de las cloraciones de cadenas laterales unidas a anillos aromáticos se llevan a cabo en procesos por lotes o en continuo en reactores de columna de burbujas. El reactor se llena con el material de inicio y se calienta hasta por lo menos 80ºC, el cloro se introduce hasta que se alcanza el grado de cloración deseado. La reacción se detiene usando nitrógeno. Los productos de diferentes grados de cloración se separa mediante destilación para ser vendidos directamente, hidrolizados para generar benzaldehídos o ácidos benzoicos/cloruros de benzoilo o usados para procesos posteriores, comúnmente para cloraciones en cadena (Ullmann, 2001j).

Las principales corrientes de desecho de este proceso y sus unidades conexas son las siguientes (BREF, 2006):

- Gases conteniendo halógenos y ácidos de halógenos, COVs que incluyen compuestos orgánicos halogenados que dependen principalmente de los materiales cargados y la reacción llevada a cabo,

- Corrientes líquidas acuosas provenientes de la filtración de los productos del reactor con altas cargas de materia orgánica (medida como DQO) que además contiene hidrocarburos halogenados que incluyen subproductos de reacción y restos de los productos,
- Corrientes líquidas orgánicas provenientes de la filtración de los productos del reactor que contienen solventes, subproductos de la reacción y restos del producto,
- Aguas de lavado con cargas menores de materia orgánica (DQO) que incluye hidrocarburos halogenados, que incluyen subproductos y restos de productos,
- Residuos de destilación y subproductos no deseados consistentes en una mezcla de compuestos orgánicos halogenados.

La secuencia de técnicas de manejo y tratamiento de corrientes de desecho generadas durante la halogenación se muestran a continuación en la siguiente figura.

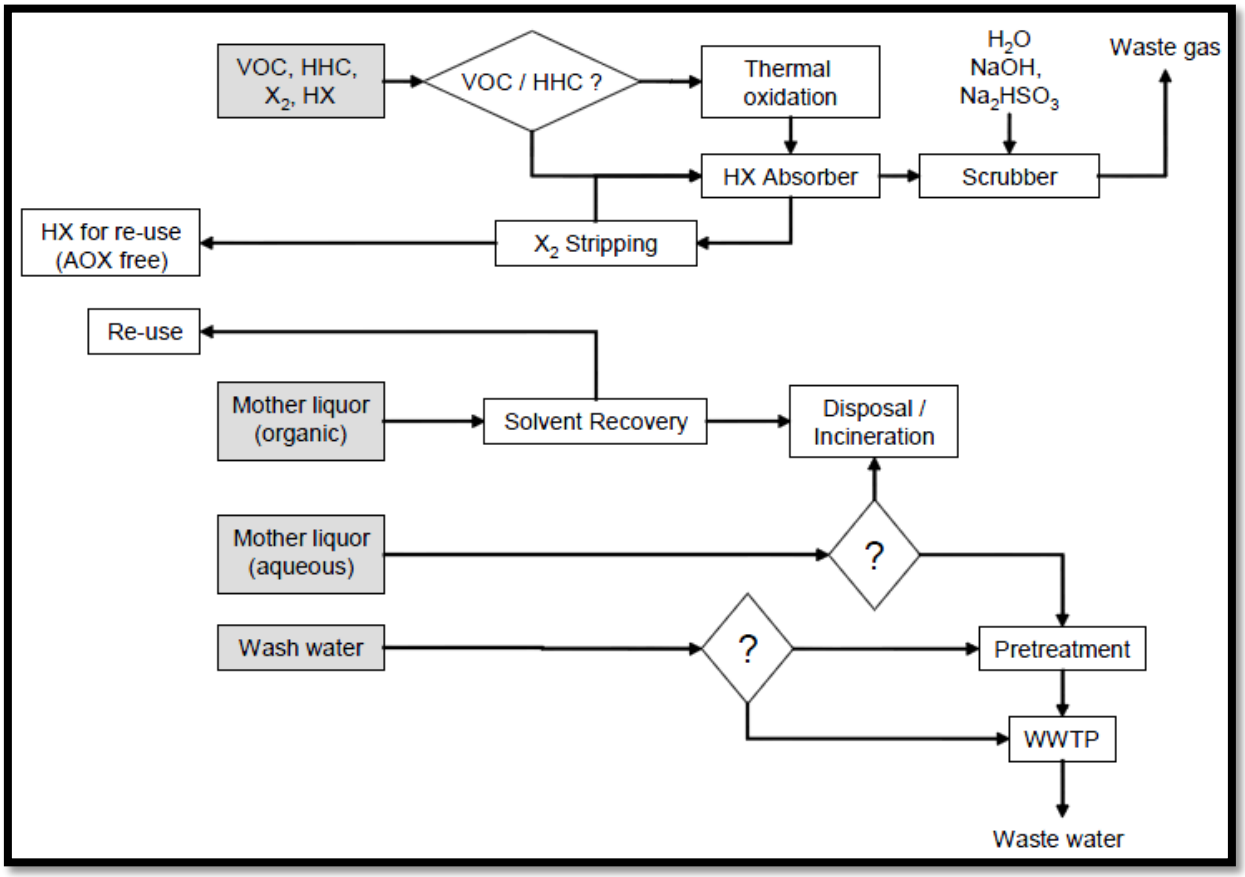


Figura 124. Tratamiento de corrientes de desecho típicas de procesos de halogenación. Arte tomado de (BREF, 2006)

Los gases de desecho, provenientes del reactor se envían a un oxidador térmico que opera a temperaturas de más de 1100ºC con un tiempo de residencia de 1 a 2 segundos para eliminar compuestos halogenados, si la corriente no contiene dichos compuestos, se opera a temperaturas cercanas a los 800ºC con un tiempo de residencia de 0.75s para reducir la formación de NOx. Luego la corriente se envía a

un absorbedor para eliminar el halogenuro de hidrógeno usando agua y finalmente a un lavador final para remover los restos del halógeno, en éste se usa agua, hidróxido de sodio o sulfito ácido de sodio antes de descargarse a la atmósfera. En ambos casos, la corriente líquida del absorbedor de ácido se envía a un extractor (stripper) de halógeno que genera una corriente de HX (ácido de halógeno) libre de hidrocarburos halogenados para reúso. La corriente de gases la extracción se reenvía al absorbedor de HX. Si la corriente de gases de desecho no contiene las proporciones "requeridas" de contaminantes orgánicos, el tratamiento se restringe al uso del primer lavador mencionado (BREF, 2006).

La corriente líquida obtenida del filtrado del efluente del reactor se divide generalmente en una parte orgánica que se envía a una etapa de recuperación de solventes para reutilizarlos y el residuo se envía a incineración (disposición final). Mientras que la parte acuosa se puede enviar, según sus características a incineración o a pre tratamiento para disminuir su carga de contaminantes y hacerla adecuada para los tratamientos más convencionales de una PTAR. La corriente de lavado se puede enviar a pre tratamiento o directamente a la PTAR (BREF, 2006).

Los residuos de destilación que contienen más del 1% de halógeno unido químicamente se incineran en equipos especialmente diseñados para proveer de las temperaturas y tiempos de residencia necesarios, en exceso de oxigeno para generar el halogenuro de hidrogeno correspondiente (HX), CO_2 y agua. La corriente de estos gases a su vez es tratada con lavadores para remover de ella el HX formado (BREF, 2005).

El pretratamiento de corrientes líquidas puede incluir diversas unidades como la oxidación química avanzada que incluye muchas técnicas particulares, clorinólisis, deshalogenación, deshalogenación catalítica etc.) (Ullmann, 2005).

En la producción de compuestos químicos clorados como el pentaclorofenol, bifenilos policlorados, pesticidas clorados entre otros, se pueden generar dioxinas y furanos que pueden quedar en pequeñas concentraciones en el producto final. Debido a los sistemas de control de emisiones actuales (como los ya vistos), las emisiones de estos compuestos al aire, agua y en residuos sólidos son nulos (al menos con la información que se tiene hasta el momento). El uso, fugas y/o derrames de estas sustancias conllevan a la correspondiente emisión de dioxinas y furanos al suelo y agua (PNUMA, 2005).

Nitración

En la industria, la nitración en fase líquida es dominante en la manufactura de altos explosivos y es muy importante en la producción de una gran variedad de compuestos aromáticos intermedios para hacer pigmentos, agroquímicos y fármacos entre otros. La típica reacción de nitración es muy exotérmica, sin embargo, por seguridad se hace en forma dosificada con sistemas de control, asegurando que no haya acumulación de reactivos (Ullmann, 2001j).

La producción típica de compuestos nitrados aromáticos se basa en procesos de alta eficiencia, con materias primas que representan más del 80% del costo total. Los requerimientos necesarios para lograr esta eficiencia son la regeneración del ácido sulfúrico usado y la separación eficiente de isómeros. La nitración de los ácidos nafténicos mono y di sulfónicos se hace generalmente en la misma planta donde se hace la sulfonación (Ullmann, 2001j).

La reacción química de nitración es irreversible y consiste en la introducción de grupos nitro en el compuesto a nitrar (generalmente aromático) mediante una sustitución electrofílica (para el caso de los aromáticos) de un átomo de hidrógeno. Los orto-nitratos (aromáticos) y las nitroaminas son de menor importancia industrial aunque son relevantes para la manufactura de explosivos. La siguiente figura muestra la reacción de nitración de compuestos aromáticos (Boyd, 1995).

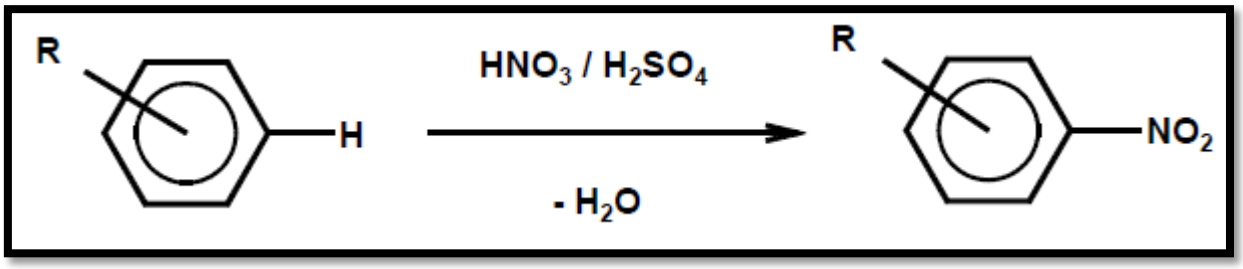


Figura 125. Reacción de nitración de un compuesto aromático mediante mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico. Arte tomado de (BREF, 2006)

La reacción se lleva a cabo en fase liquida con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, algunos procesos solo usan ácido nítrico. La composición de la mezcla y la temperatura de reacción se manipulan para favorecer la formación de un isómero en particular. Mezclas de mayor fuerza y temperaturas mayores conllevan a reacciones paralelas. Una de las más importantes es la que origina subproductos fenólicos (Ullmann, 2001j).

La figura siguiente describe y resume muy bien la secuencia de operaciones típica asociada al proceso de nitración. Esta reacción se lleva a cabo en reactores de acero, acero inoxidable o acero alineado con enamel. Las temperaturas varían de 25 a 100ºC. El sustrato se disuelve en ácido sulfúrico y luego se adiciona la mezcla de ácidos. Una vez que se completa la reacción, el efluente del reactor (o lote) se transfiere a un recipiente con agua para separar la fase orgánica, rica en el producto de la acuosa que contiene la mayor parte de los ácidos remanentes en concentraciones ahora menores (Ullmann, 2001j).

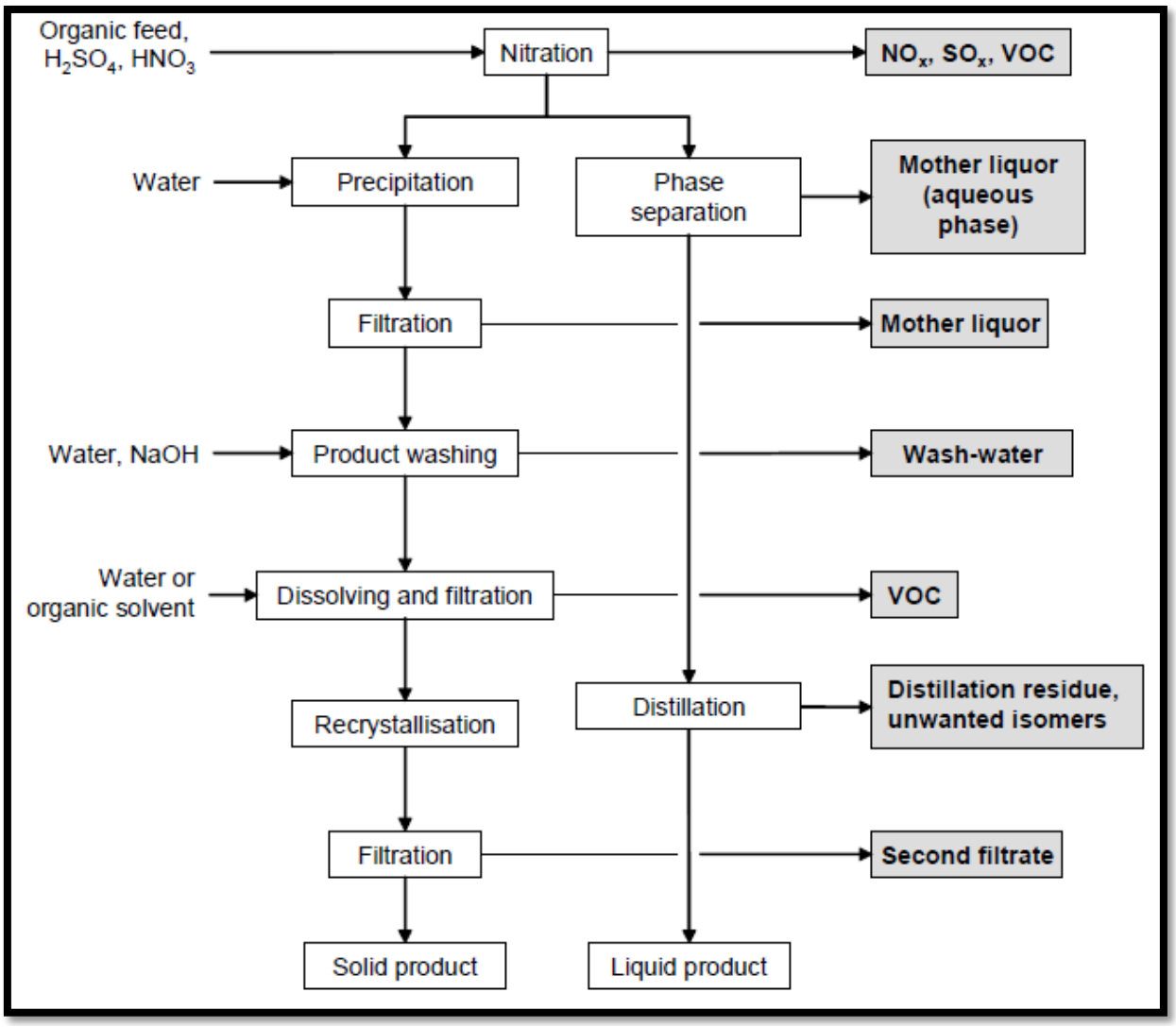


Figura 126. Secuencia de operaciones conexas al proceso de nitración, a la izquierda están las entradas de materias primas e insumos, a la derecha, en fondo gris, las corrientes de desecho generadas. Arte tomado de (BREF, 2006)

Después de la separación de fases, los productos líquidos son purificados mediante destilación. La fase ácida restante puede ser extraída con el material de alimentación para recuperar componentes orgánicos. Los productos sólidos se cristalizan adicionando agua fría (si es necesario). Luego el producto nitroaromático se lava con agua y NaOH diluida para eliminar la acidez y subproductos fenólicos. Dependiendo de la calidad deseada, se puede recurrir a una etapa de re cristalización de agua o solvente para luego separar estas impurezas. La separación de isómeros se realiza dentro de las etapas de cristalización, lavado y/o destilación (Ullmann, 2001j).

Las corrientes de desecho propias de la nitración son las siguientes (BREF, 2006):

- Gases de venteo del reactor conteniendo SOx y NOx de reacciones oxidantes paralelas y COVs que dependen de la carga orgánica,

- Corrientes líquidas provenientes de la separación de fases o de la filtración, conteniendo altas cargas de materia orgánica consistente en subproductos, restos de producto y mezcla de ácidos usados,
- Agua de lavado del producto conteniendo isómeros no deseados y subproductos orgánicos, especialmente compuestos fenólicos en el caso de la nitración de aromáticos,
- Gases provenientes de la recistalización del producto con solventes orgánicos, conteniendo COVs,
- Residuos de destilación (líquidos y sólidos) con isómeros no deseados y otras impurezas,
- Corriente líquida de la segunda filtración o “filtrado”, en fase orgánica o acuosa conteniendo concentraciones menores de subproductos orgánicos e isómeros no deseados.

La siguiente figura resume bien la secuencia de técnicas de tratamiento de corrientes de desecho generadas por este proceso y sus operaciones conexas.

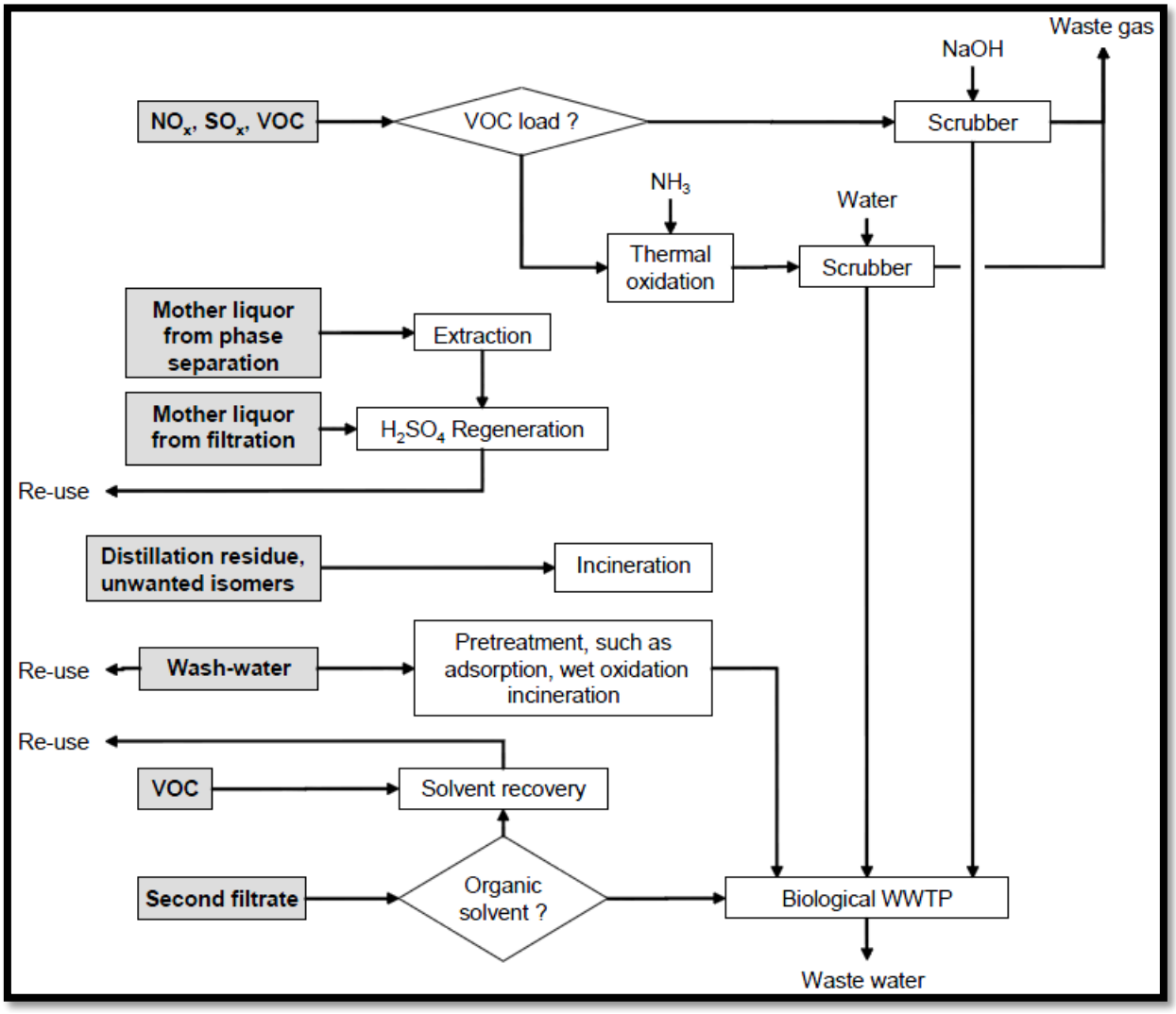


Figura 127. Sistema de tratamiento de corrientes de desecho generadas durante el proceso de nitración y operaciones conexas. Arte tomado de (BREF, 2006)

Los gases de desecho se pueden tratar, según su composición en un oxidador térmico para eliminar los COVs, ya que normalmente se tiene una alta cantidad de nitrógeno (además del atmosférico) se inyecta amoniaco para reducir su concentración, luego la corriente se lleva a un lavador (absorción) con agua que sirve para eliminar los restos de ácidos antes de descargarlos a la atmósfera. Si la carga de COVs es pequeña, entonces solo se utiliza un lavador con una solución de NaOH que elimina la acidez de la corriente.

Las corrientes de venteo ricas en COVs se condensan y se recuperan, de ser necesario mediante destilación.

La fase orgánica (líquida) de desecho se lleva a una etapa de extracción para remover de ella los restos de ácidos que son llevados a regeneración, generalmente llevada a cabo mediante destilación. La fase acuosa separada en la filtración también se somete a este proceso. El ácido recuperado normalmente se reúsa en el proceso. Las aguas de lavado se llevan a una etapa de pretratamiento para disminuir la concentración de contaminantes y toxicidad que lleva, esta etapa puede incluir adsorción con carbón activado, oxidación en vía húmeda, incineración o alguna otra. La corriente líquida resultante se envía a una planta convencional de tratamiento de aguas. La corriente líquida del segundo filtrado puede ser enviada a recuperación de solvente o a la PTAR según sus características (BREF, 2006).

Los residuos de destilación e isómeros no deseados se incineran en equipos especialmente diseñados para proveer de las temperaturas y tiempos de residencia necesarios. Si la generación de NOx es alta por el contenido de nitrógeno, se inyecta amoniaco durante la incineración (BREF, 2005).

Alcoholes nitrados

Son compuestos químicos que se manufacturan mediante este proceso y son de importancia en la industria manufacturera de explosivos. La siguiente figura resume el proceso de manufactura de éstos.

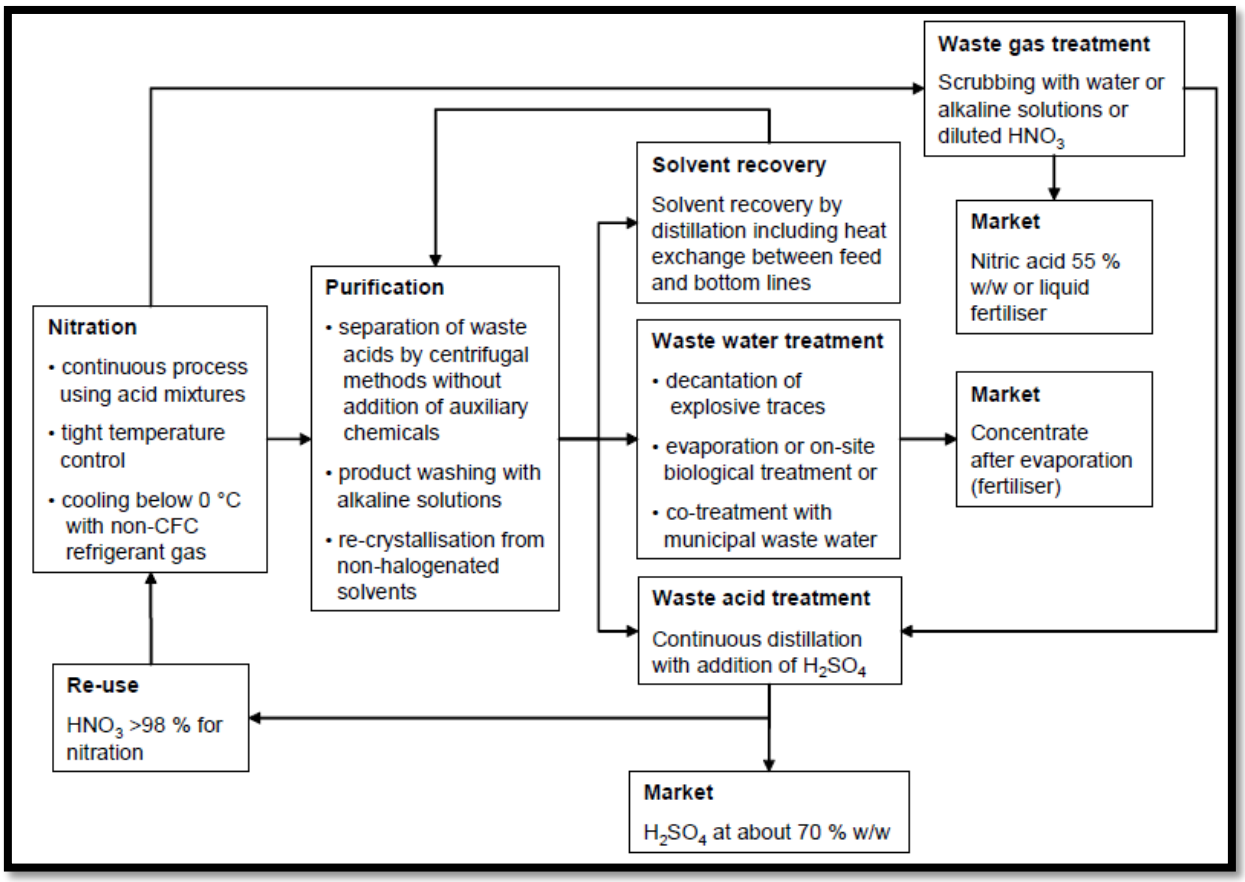


Figura 128. Panorama general de la manufactura de alcoholes nitrados, usados ampliamente en la manufactura de explosivos y otros productos químicos importantes. Arte tomado de (BREF, 2006)

La manufactura de estos compuestos utiliza el proceso de nitración ya descrito. Un aspecto importante adicional a los anteriores (y que lo hace digno de ser comentado) es la generación y manejo de residuos explosivos (muy peligrosos), los cuales son colectados en los decantadores en las instalaciones de limpieza. Algunos residuos de este tipo se producen durante la operación fuera de control. Otros son provenientes de productos obsoletos o aquellos rechazados por el control de calidad. Todos los tipos de estos desechos se empacan en contendedores adecuados y son cuidadosamente trasladados a un sitio adecuado para ser detonados. Los residuos de la explosión son contenidos en estas instalaciones para posteriormente ser tratados adecuadamente. Por lo general, a través de un contratista especializado (BREF, 2006).

Oxidación con agentes inorgánicos

La oxidación química con agentes inorgánicos sigue siendo de importancia industrial, dado que las reacciones con oxígeno molecular son muy poco selectivas y generalmente requieren de una inversión mayor y mayor gasto de energía. Sin embargo, el uso de estos compuestos en la producción de diversos químicos, se

hace viable económicamente si se tienen capacidades de producción de 10,000 toneladas por año o más, dependiendo del producto (BREF, 2006).

El siguiente recuadro muestra los oxidantes inorgánicos más comunes en la industria química inorgánica (fina) actual.

Recuadro 74. Agentes oxidantes más comunes y efectivos usados actualmente en la industria química fina. Con información de (BREF, 2006)

Agente	**Moléculas objetivo**	**Subproductos derivados del agente**	**Solventes usados y otros aspectos importantes**
"CrO_3" proveniente del ácido crómico	Ácidos benzoicos, benzaldehídos	CrO3	Ácido acético, anhídridos acéticos
$KMnO_4$	Ácidos benzoicos, benzaldehídos	MnO_2	
MnO_2	Benzaldehídos	Mn^{+2}	H_2SO_4 acuoso
HNO_3	Ácidos benzoicos	NOx	Regeneración in situ de NO a HNO_3
NaOCl	Estilbenos	NaCl	
Cl_2	Sulfonas, sulfocloruros, cloroanilos	HCl	

Este proceso generalmente se lleva a cabo en un reactor y las operaciones conexas a él no tienen una configuración típica, incluso en algunos casos no hay, ya que las existentes son propias de otro(s) proceso(s) químicos.

Las corrientes de desecho típicas de la oxidación con agentes inorgánicos son las siguientes (BREF, 2006):

- Gases de venteo que contienen COVs, NOX o HCl,
- Subproductos sólidos del agente oxidante, que puede contener metales pesados,
- Corrientes liquidas con alto contenido de materia orgánica (subproductos) y metales pesados, posiblemente hidrocarburos clorados cuando se usan oxidantes como Cl_2 o NaOCl.

Los tratamientos aplicados a los gases de desechos pueden incluir oxidadores térmicos, inyección de amoniaco (en algunos casos) y lavadores. Para las corrientes líquidas pueden incluir una etapa de pretratamiento (deshalogenación, oxidación catalítica, resinas de intercambio iónico entre otras) para reducir la carga de contaminantes y luego el tratamiento biológico "tradicional". Si se usan solventes es factible una etapa de recuperación de solventes mediante destilación (BREF, 2007d), (BREF, 2005).

Fosgenación

Actualmente se usan 300,000 toneladas de fosgeno ($COCl_2$) en la manufactura de diversos agroquímicos, fármacos, pigmentos, colorantes e iniciadores de polimerización. El fosgeno es normalmente usado como unidad de construcción para

introducir el grupo carbonilo en compuestos objetivo o como agente de cloración o de deshidrogenación (BREF, 2006).

La reacción consiste en introducir el grupo “COCl” a un hidrocarburo mediante la sustitución de un átomo de hidrógeno, sigue el mecanismo de ataque nucleofílico o el mecanismo de Friedel-Crafts según las condiciones. La expresión general de esta reacción es la siguiente (Boyd, 1995):

$$R - H + COCl_2 \longrightarrow R - COCl + HCl$$

Si se usa como agente de cloración o de deshidrogenación involucra la formación adicional de cantidades estequiométricas de CO_2.

Las operaciones conexas no tienen un esquema típico porque las reacciones de fosgnenación son muy diversas. La producción de cada componente debe de ser vista de forma individual, tomando en cuenta factores químicos, de ingeniería y económicos (Ullmann, 2001j).

El aspecto más importante del uso del fosgeno no solo es ambiental sino de seguridad laboral por su alta toxicidad, que es mayor a la del cloro gas. La dosis letal para una exposición de hasta 30 minutos es de 10ppm (la del cloro gas es de 873ppm). Dadas estas propiedades tóxicas, el manejo y almacenamiento del fosgeno a escala industrial debe de ser estrictamente vigilada y tratada como un riesgo mayor, siguiendo regulaciones legales específicas y buenas prácticas. Muchas compañías que lo utilizan hacen la síntesis del mismo lo que reduce muchísimo el volumen de fosgeno almacenado (Ullmann, 2001j).

Reducción (química) de compuestos aromáticos nitrados

Uno de los procesos de reducción más importantes en uso es el que implica la transformación de compuestos aromáticos nitrados o dinitrados en arilaminas arilen diaminas. Las aminas aromáticas son muy usadas como intermediarios de pigmentos, especialmente para “azo” pigmentos, pigmentos y abrillantadores ópticos; como intermediarios para químicos fotográficos, fármacos y agroquímicos; en polímeros vía isocianatos para poliuretanos; y como antioxidantes. Acerca de los métodos de reducción, existen 3 de importancia industrial (Ullmann, 2001j):

- Hidrogenación catalítica, de gran importancia industrial actualmente porque es de aplicación universal, usada en la mayoría de los productos,
- Reducción de Béchamp & Brinmeryr, utilizando Fe, que es el método clásico,
- Reducción con sulfuros de álcalis, que es selectiva en ciertos casos, como en la síntesis de nitroaminas a partir de compuestos dinitrados, en la reducción de nitrofenoles, nitroantoquinonas y la manufactura de aminoazo compuestos a partir del derivado nitro-azo correspondiente.

Los 3 métodos anteriores se pueden aplicar también a nitro compuestos halogenados, por lo que pueden contribuir a generar compuestos orgánicos halogenados en las corrientes de desecho (BREF, 2006).

La reacción **de reducción catalítica con hidrógeno** es muy exotérmica, por lo que se controla la concentración del nitro compuesto, la presión parcial del hidrógeno, la temperatura y la actividad del catalizador. La siguiente figura la ejemplifica.

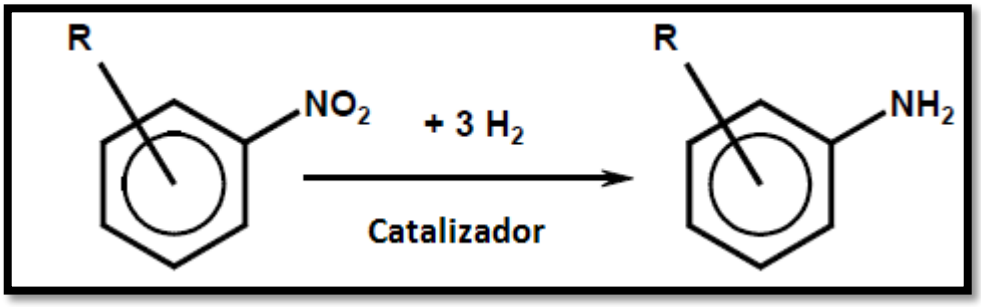


Figura 129. Reacción clásica de reducción catalítica de compuestos aromáticos nitrados con hidrógeno. Muy usada en la industria química actual. Modificado de (BREF, 2006)

La mayoría de las reducciones de nitro compuestos aromáticos son hidrogenados en fase líquida. En este caso, la presión y temperatura pueden ser modificadas independientemente. La temperatura se limita para evitar la reacción de hidrogenación del anillo aromático que ocurre entre 170 a 200ºC. Normalmente la reducción se lleva a cabo entre 100 a 170ºC. Los compuestos más sensibles a alguna reacción no deseada se trabajan de 20 a 70ºC. La presión de trabajo va de 1 a 50bar (Boyd, 1995), (Ullmann, 2001j).

Un aspecto de seguridad importante en este tipo de procesos químicos es la posibilidad de explosiones, ya que las reacciones son muy exotérmicas y pueden dispararse rápidamente en ciertas condiciones. El uso de agua des ionizada como medio de regulación de temperatura por evaporación y de control de actividad del catalizador es practicado por algunas empresas, sobre todo para la reducción de sustancias polinitradas (Ullmann, 2001j).

Los solventes preferidos son el metanol y el 2-propanol, también se usa el dioxano, el tetrahidrofurano y la N-metilpirrolidona. En la hidrogenación con un solvente inmiscible en agua, como el tolueno, ésta se tiene que remover, así como en la hidrogenación sin solventes, para mantener la actividad del catalizador. Si la amina es soluble en agua, es posible usar agua como solvente. El agua puede ser también usada en casos en donde el nitro compuesto forme sales solubles en ésta al reaccionar con álcalis, como es el caso de ácidos nitrocarbónicos o sulfónicos. En la práctica, solo los catalizadores de Ni Raney, Ni-Fe Raney, Co Raney y Cu Raney se usan como metales puros debido a su bajo costo (relativo). Los catalizadores de metales preciosos, (Pt y Pd) son usados generalmente en concentraciones de 0.5 a 5% en peso sobre materiales de soporte con grandes superficies, como carbón

activado, sílice, óxido de aluminio o carbonatos de elementos alcalinotérreos (Ullmann, 2001j).

Por lo general las aminas aromáticas son producidas en pequeños volúmenes por lotes. La reacción se lleva a cabo en un reactor de autoclave agitado de acero o acero inoxidable o en reactores de bucle que son más selectivos. El uso de catalizadores es reduciros y la secuencia de adición depende de los reactivos en particular. Una vez terminada la reacción la mezcla se enfría y el catalizador se remueve mediante filtración (Ullmann, 2001j).

La **reacción de reducción con hierro** (Fe) se lleva a cabo en presencia de pequeñas cantidades (concentraciones) de ácido (HCl, HCOOH, CH_3COOH) tal y como se muestra en la siguiente ecuación (Boyd, 1995):

$$4\mathrm{Ar-NO_2} + 9\mathrm{Fe} + 4\mathrm{H_2O} \longrightarrow 4\mathrm{Ar-NH_2} + 3\mathrm{Fe_3O_4}$$

El ácido sirve para activar el hierro. El 97 a 98% del hidrógeno que hace la reducción proviene del agua, el resto viene del ácido.

Normalmente el compuesto nitroaromático es adicionado a la mezcla de Fe/agua/ácido (con exceso de Fe entre el 15 al 50%) y muchas veces en presencia de un solvente orgánico (tolueno, xileno, alcoholes). La mezcla se calienta por reflujo en intercambiadores de calor. Dependiendo de la reactividad del aromático, pueden ser necesarias otras secuencias de adición. En algunos casos el ácido es omitido (reducción neutra con Fe). En todo caso, se debe evitar la acumulación de reactivos que no reaccionaron (la mezcla final se analizar para garantizar esto). Después de la precipitación del hierro soluble (adicionando Na_2CO_3 anhidro), la corriente se filtra para removerlo (Ullmann, 2001j).

La **reacción con sulfuros de álcalis** es más moderada en su liberación de energía y es selectiva, se lleva a cabo en la forma siguiente:

$$\mathrm{Ar-NO_2} + \mathrm{Na_2S_2} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{Ar-NH_2} + \mathrm{Na_2S_2O_3}$$

Otros agentes reductores usados en la industria son el Na_2S y el NaHS que también forma $Na_2S_2O_3$. Se puede adicionar azufre para reducir el consumo de sulfito (Ullmann, 2001j).

Para llevar a cabo este proceso, se adiciona la solución acuosa diluida del sulfuro a la solución o emulsión que contiene en nitro compuesto. Las temperaturas utilizadas son entre 80 a 100ºC y las concentraciones dependen de la reactividad del compuesto aromático. Si se busca una reducción selectiva se evita el exceso de sulfuro (la reducción selectiva es más común en compuestos poli nitrados) (Ullmann, 2001j).

Las operaciones conexas de los procesos de nitración son, en general las siguientes: separación en fase líquida, enfriamiento y adición de sal, destilación con vapor,

extracción con solvente orgánico y ajuste de pH (de ser necesario). La siguiente figura muestra un resumen claro (Ullmann, 2001j).

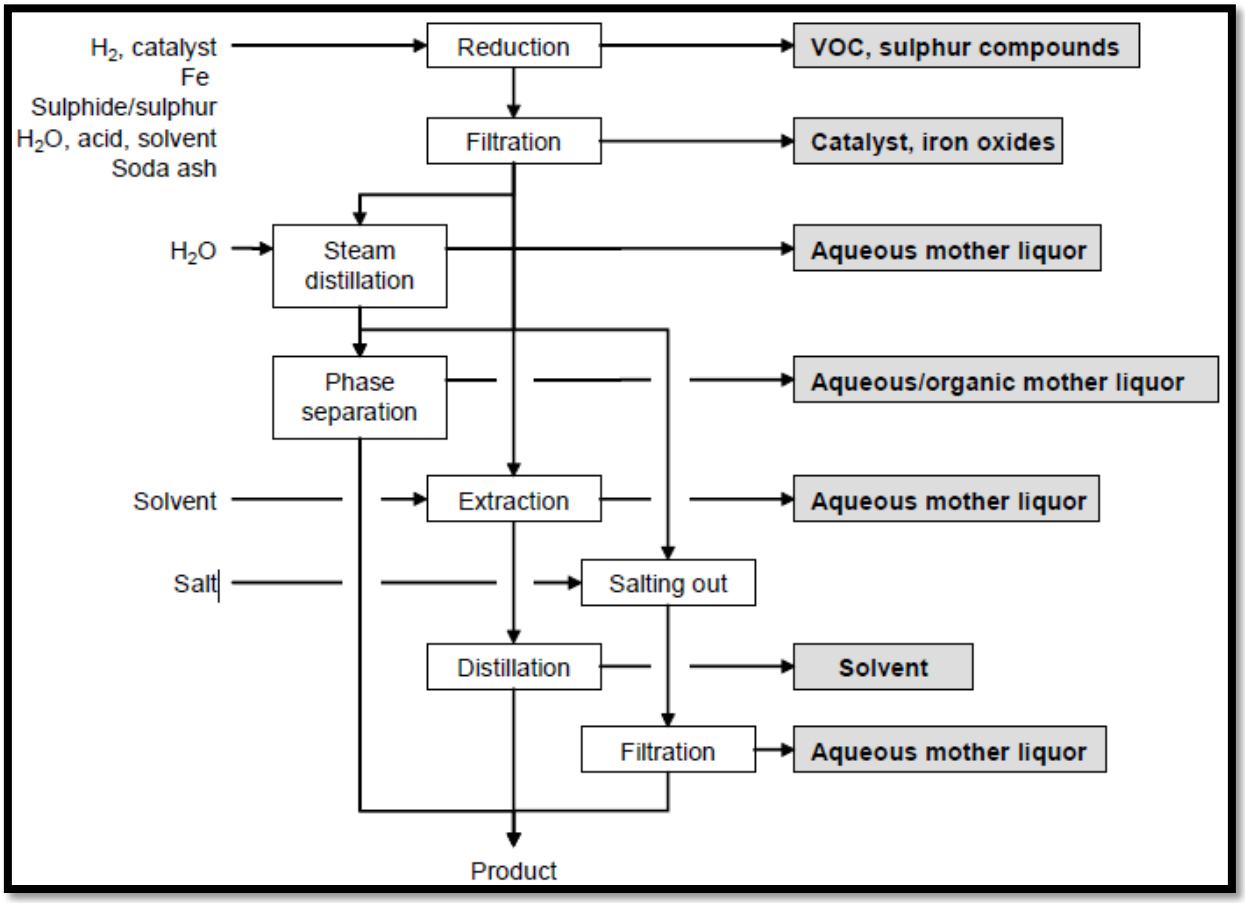


Figura 130. Secuencia de operaciones conexas al proceso de nitración de compuestos aromáticos. A la izquierda están las corrientes de entrada de insumos y materias primas y a la derecha las corrientes de desecho en fondo gris. Arte tomado de (BREF, 2006)

Las principales corrientes de desecho generadas durante el proceso de nitración y operaciones conexas son las siguientes (BREF, 2006):

- Gases de venteo del reactor (o de la reacción) que contienen COVs y posiblemente trazas de sulfuros,
- Residuos sólidos de la reducción con Fe que contiene óxidos de Fe y compuestos orgánicos,
- Catalizadores gastados,
- Corrientes liquidas orgánicas y/o acuosas generadas por la destilación con vapor, extracción, separación de fases, adición de sales y filtrado, que contienen materia orgánica (medida como DQO). Puede haber compuestos orgánicos halogenados si la materia prima es halogenada. Posible presencia de sulfuros y metales pesados (restos del catalizador, como el Ni, Cu, Fe),

- Restos de solventes (fase orgánica) con contaminantes diversos (metales, ácidos, agua etc.).

La siguiente figura muestra la secuencia de técnicas de tratamiento de corrientes de desecho aplicadas a la reducción de nitro compuestos aromáticos.

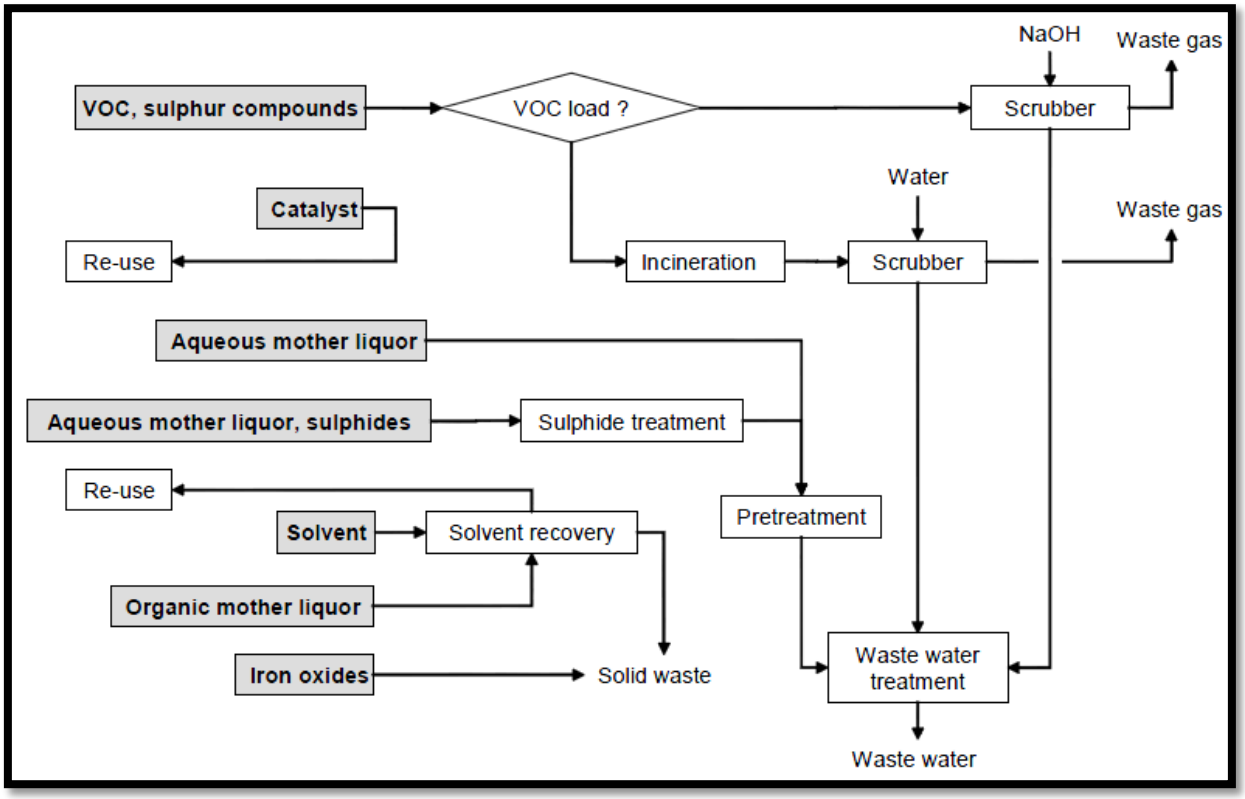


Figura 131. Secuencia de tratamiento de corrientes de desecho generadas en el proceso de nitración y operaciones conexas. Arte tomado de (BREF, 2006)

La corriente de gases de desecho se puede tratar mediante incineración, seguida de un lavador con agua (absorción) antes de descargarse a la atmósfera, sin embargo, si la concentración de COVs es muy pequeña solo se aplica un lavador con NaOH para eliminar compuestos de azufre (BREF, 2006).

Las corrientes líquidas acuosas abundantes en sulfuros son enviadas a un tratamiento especializado en la remoción de estos componentes mediante precipitación química, el efluente de esta etapa por lo general requiere de otro tratamiento especial para eliminar componentes muy tóxicos (metales pesados, compuestos halogenados, altas cargas de materia orgánica) mediante técnicas diversas (deshalogenación, oxidación química, intercambio iónico entre otras). Si la corriente acuosa no contiene sulfuros generalmente entra al siguiente pre tratamiento directamente. En algunos casos existen ambos tipos de corrientes que convergen en el pretratamiento. El efluente del pretratamiento se envía a unidades de tratamiento biológico en la PTAR. Las corrientes liquidas de los lavadores se envían a la PTAR también (BREF, 2006).

Las corrientes liquidas orgánicas se envían a recuperación de solventes, generalmente empleando la destilación. Los solventes recuperados se reutilizan en el proceso aunque en ocasiones se comercializan (según los requerimientos de pureza) (BREF, 2006).

Los residuos sólidos son los catalizadores recuperados que por lo general se reciclan al proceso, los lodos de la destilación y en el caso de la reducción con hierro, se generan grandes cantidades de óxidos de hierro. A pesar del costo adicional de la disposición de estos desechos (los óxidos de hierro), la reducción con Fe se sigue usando para volúmenes de producción relativamente bajos (menos de 100 toneladas por año) debido al costo de los catalizadores y equipos de proceso (BREF, 2006).

Los óxidos de hierro se pueden vender a compañías siderúrgicas o a compañías cementeras, para ambos casos es necesario cumplir con ciertos estándares de ingeniería y por lo regular también con requisitos legales locales. Otra alternativa es disponer de ellos en un vertedero o devolverlos a la empresa que hace el catalizador (a base de Fe) para que los reprocese (BREF, 2006).

Los residuos de destilación se incineran en equipos especialmente diseñados para proveer de las temperaturas y tiempos de residencia necesarios para destruir los compuestos presentes (BREF, 2005).

Sulfonación directa (con H_2SO_4)

La introducción directa de un grupo sulfónico a un sistema aromático es una de las reacciones más importantes en la industria química orgánica actual. La reacción es muy cuantitativa bajo condiciones de reacción no muy severas y por lo general genera derivados bien definidos. Los ácidos arilsulfónicos se usan principalmente como intermediarios en la manufactura de colorantes, insecticidas, fármacos, plastificantes, abrillantadores entre otros. Las materias primas típicas usadas son compuestos aromáticos halogenados, por lo que se generan compuestos halogenados contaminantes en las corrientes de desecho (BREF, 2006).

La reacción química de sulfonación clásica se lleva a cabo con ácido sulfúrico concentrado en un exceso de 50 a 100% o con óleum (solución de SO_3 en ácido sulfúrico concentrado). Dado el mecanismo de sustitución electrofílica aromática, se genera una mezcla de isómeros. La reacción es reversible, con un avance y producción de isómeros que depende de la condiciones de reacción. Para favorecer el avance de reacción, el agua generada se remueve mediante un azeótropo o adicionando cloruro de tionilo ($SOCl_2$). La reacción es la siguiente:

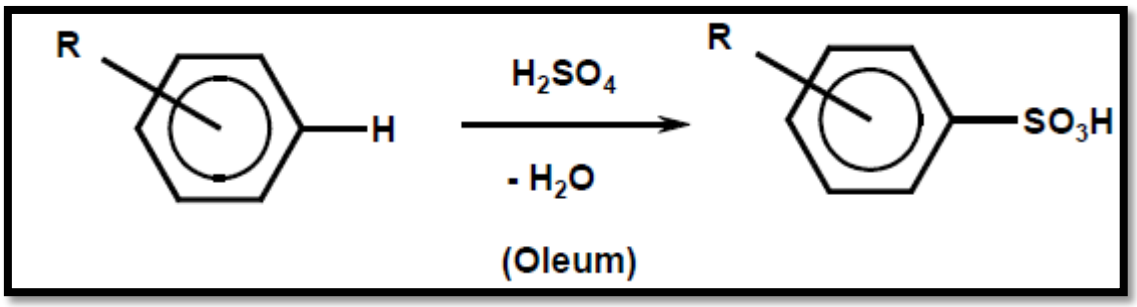


Figura 132. Reacción de sulfonación de un anillo aromático usando ácido sulfúrico u óleum. Arte tomado de (BREF, 2006)

El incremento en la temperatura y en la remoción del agua de reacción también favorece la formación de sulfonas como subproductos. Dependiendo de los reactivos usados y la temperatura, puede generar otros productos de oxidación no deseados.

La secuencia de operaciones conexas a la sulfonación se muestra en la figura siguiente.

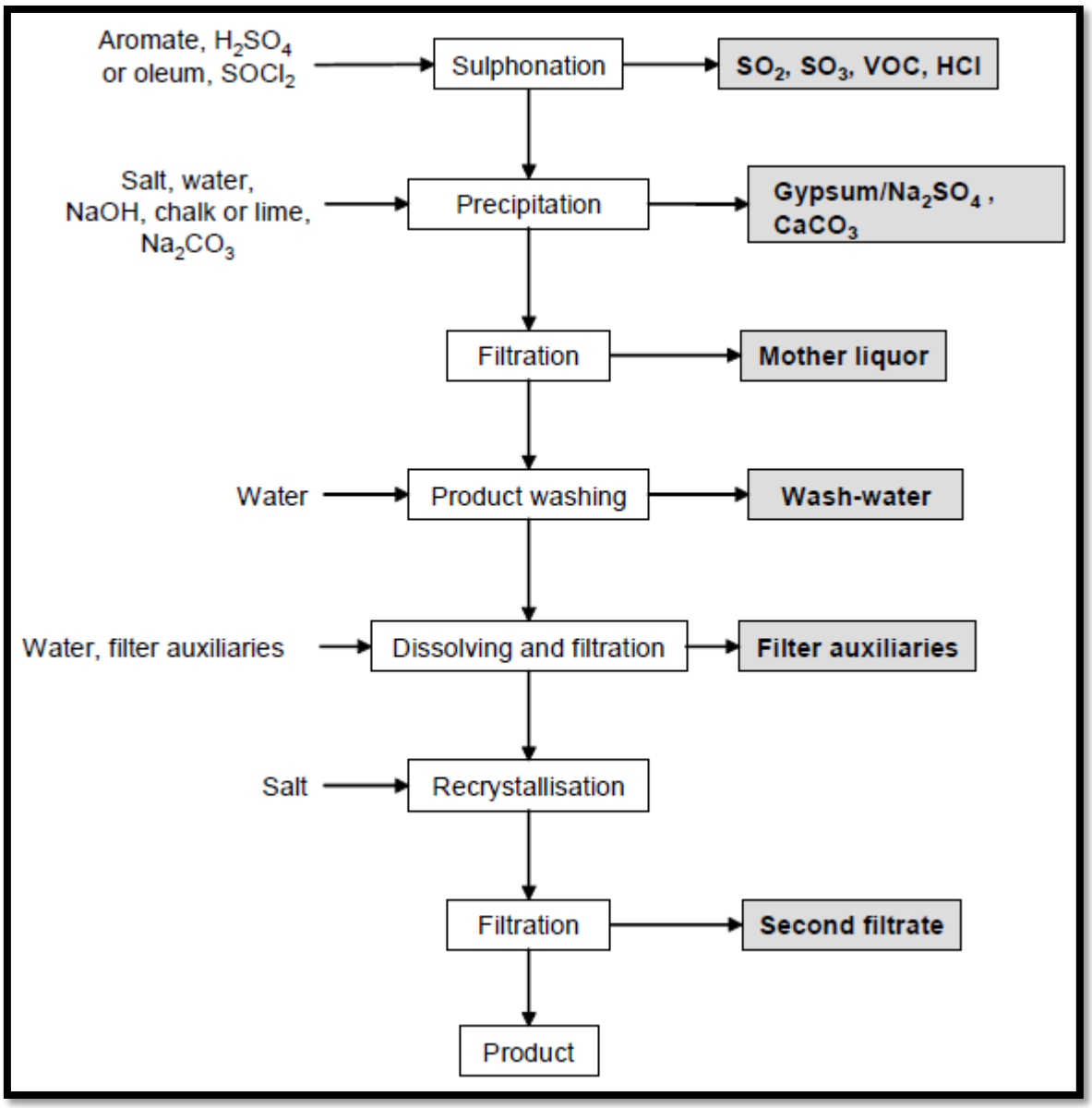


Figura 133. Secuencia de operaciones conexas al proceso de sulfonación con ácido sulfúrico u óleum. Del lado izquierdo se observan las entradas de materias primas e insumos, del lado derecho se aprecian las corrientes típicas de desecho generadas. Arte tomado de (BREF, 2006)

La reacción ocurre entre 60 a 90ºC en reactores de acero o acero inoxidable. El agente sulfonante se adiciona primero y luego el aromático (Ullmann, 2001j).

Ya que la reacción se completa, el lote se transfiere al agua, donde se favorece que los compuestos que no reaccionaron se liberen. La masa luego se enfría y el ácido libre se separa mediante filtración. Para una purificación mayor puede recurrirse a la cristalización. Si el ácido libre es muy soluble y la separación no es posible, se puede recurrir a las siguientes técnicas.

- Adición de sales, principalmente sulfato o cloruro de sodio,
- Cristalización con control de temperatura,
- Extracción reactiva.

En la extracción reactiva, el ácido sulfúrico que no reaccionó se recupera convirtiendo el ácido arilsulfónico (producto) en su sal de amonio con una cadena alifática larga unida a la amina. Esta sal se separa como una fase líquida y luego es convertida con una solución de NaOH en una solución del sulfonato de sodio correspondiente y la amina; posteriormente se separa para reusarse. Los sulfonatos libres de sales inorgánicas se obtienen de este modo (Ullmann, 2001j).

Otra forma de separación se basan en la neutralización del exceso de ácido sulfúrico adicionando carbonato de calcio o hidróxido de sodio, lo que genera grandes cantidades de yeso ($CaSO_4$) o sulfato de sodio (Na_2SO_4), el cual es removido en caliente. En el caso del primero (etapa conocida como “liming” en inglés), el aril sulfonato de calcio disuelto es tratado con NaOH y el carbonato de calcio precipitado se remueve mediante filtración. El filtrado (la solución que queda) contiene el arilsulfonato de sodio (Ullmann, 2001j).

Las corrientes de desecho generadas por la sulfonación (clásica) y sus operaciones conexas son las siguientes (BREF, 2006):

- Gases de venteo de la reacción que contienen SO_2 proveniente de las reacciones de oxidación, SO_3 si se usó óleum. HCl si se usó $SOCl_2$ y COVs de los aromáticos usados. Las concentraciones dependen de los reactivos y de la temperatura principalmente,
- $CaSO_4$ y $CaCO_3$ o Na_2SO_4 contaminados derivados del uso sales para eliminar el exceso de ácido,
- Corrientes líquidas generadas en la primera etapa de separación y purificación con altas cargas de compuestos orgánicos (subproductos) y restos de producto perdido, ácido sulfúrico sin reaccionar y posiblemente sales derivadas de la eliminación del exceso de ácido que no reaccionó,
- Agua de lavado del producto conteniendo concentraciones menores de compuestos orgánicos, restos del producto y ácido sulfúrico y sales
- Segundo filtrado (corriente líquida) proveniente de la recristalizacion, conteniendo bajas concentraciones de compuestos orgánicos (subproductos) ácido sulfúrico y sales,
- Restos de filtros usados con restos de compuestos aromáticos, sales, ácidos,
- Materiales de filtrado como carbón activado, tierra de diatomeas, kieselguhr o similares, contaminados por compuestos orgánicos, restos de sales.

La siguiente figura muestra la secuencia de técnicas usadas generalmente para tratar las corrientes de desecho generadas por el proceso de sulfonación (clásica).

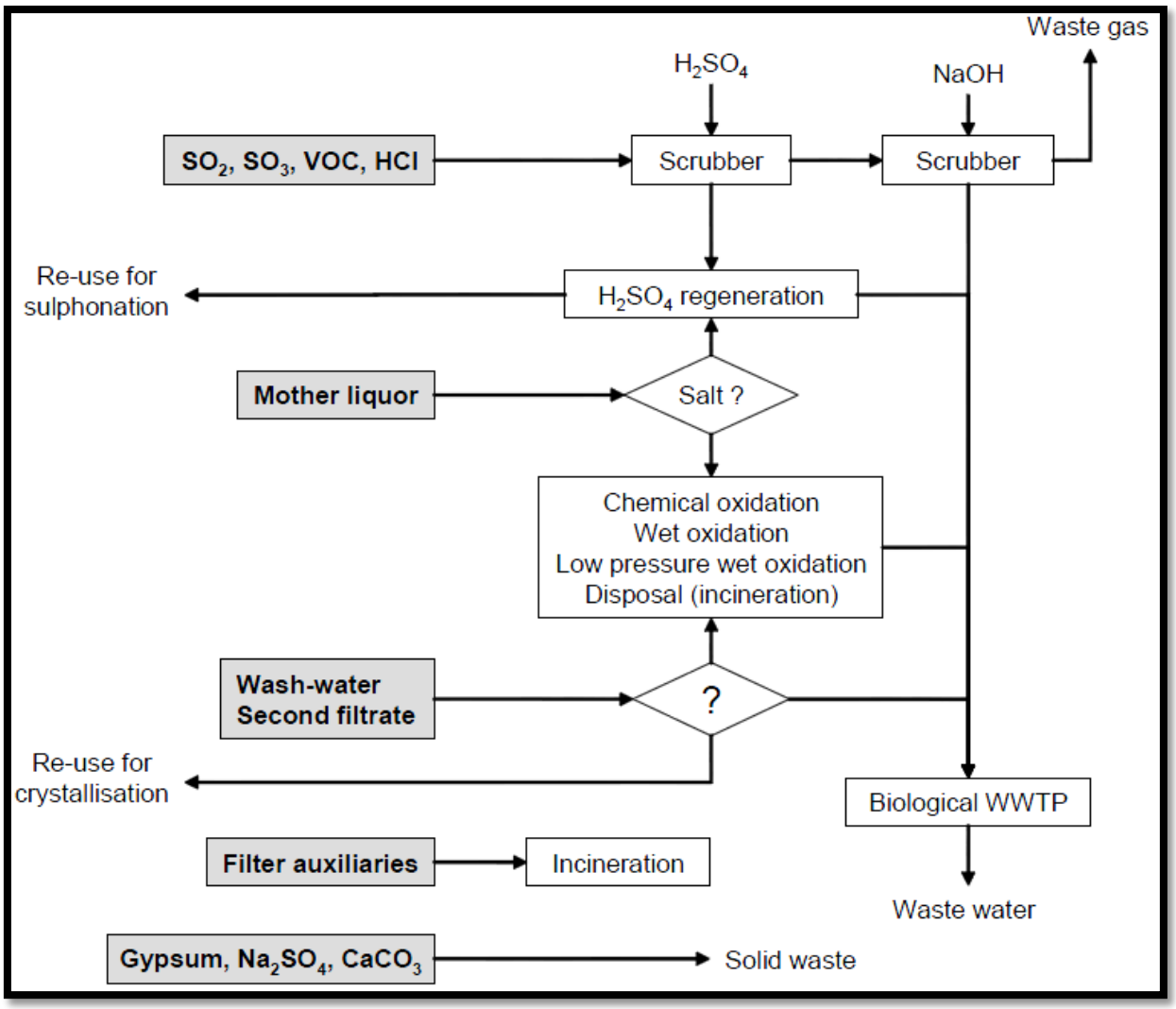


Figura 134. Secuencia de técnicas de tratamiento de corrientes de desecho del proceso de sulfonación y operaciones conexas más característico.

Los gases de desecho por lo general se tratan primero en un lavador con ácido sulfúrico para recuperar el SO_3 presente (principalmente) también se absorbe agua por lo que el ácido que sale se envía a regeneración. Los gases siguen a un lavador con NaOH para eliminar los restos de ácidos antes de descargarlos a la atmósfera (BREF, 2006).

Puesto que los ácidos arilsulfónicos son muy poco biodegradables, se necesita un tratamiento previo especial de las corrientes que los tienen. El destino de éstas depende del método de separación (o purificación) del producto usado.

- Si el ácido arilsulfónico puede precipitarse de la solución ácida (de ácido sulfúrico) sin necesitarse neutralizar la corriente o añadir sal, el ácido gastado se puede recuperar en la planta de ácido sulfúrico,

- Si la corriente madre contiene sales (de la neutralización o adición de sales), ésta se envía a una etapa de oxidación avanzada (base húmeda a baja o alta presión), el efluente de esta etapa es adecuado para la PTAR convencional,
- Si la corriente tiene un alto contenido de compuestos orgánicos puede requerirse de una etapa de incineración.

Las aguas de lavado y filtrados de la re cristalización puede reusarse en la cristalización primaria en lugar de agua fresca. Las purgas pueden colectarse como residuos o en algunos casos tratarse en la etapa de oxidación química avanzada o incinerarse o enviarse a la PTAR común, dependiendo de sus características (puede haber distintas purgas con diferentes destinos) (BREF, 2006).

Los restos de filtros usados son considerados residuos peligrosos y se incineran, mientras que el $CaSO_4$, Na_2SO_4 y el $CaCO_3$ generado se consideran desechos sólidos de manejo especial (en el mejor de los casos) y necesitan disponerse adecuadamente, por lo general se contrata a una empresa de manejo de residuos (BREF, 2006).

Sulfonación (con SO_3)

La reacción química con SO_3 origina el compuesto sulfonado directamente sin generar agua como el caso anterior y tiene una mayor selectividad si se lleva a cabo a bajas temperaturas. La figura siguiente muestra la reacción (Ullmann, 2001j).

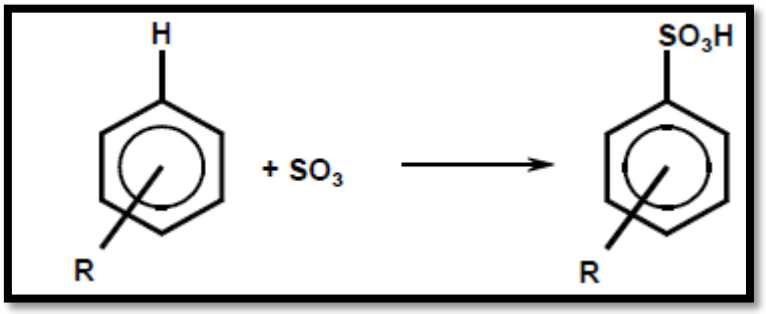


Figura 135. Reacción de sulfonación con SO_3

Las reacciones paralelas típicas son las que llevan a la formación de sulfonas, isómeros y otros subproductos derivados de la oxidación. Si la reacción se lleva a cabo en fase líquida, comúnmente se usan compuestos halogenados como solventes (Ullmann, 2001j).

La figura siguiente muestra la secuencia de operaciones más común si el proceso de sulfonación (con SO_3) se lleva a cabo en fase líquida.

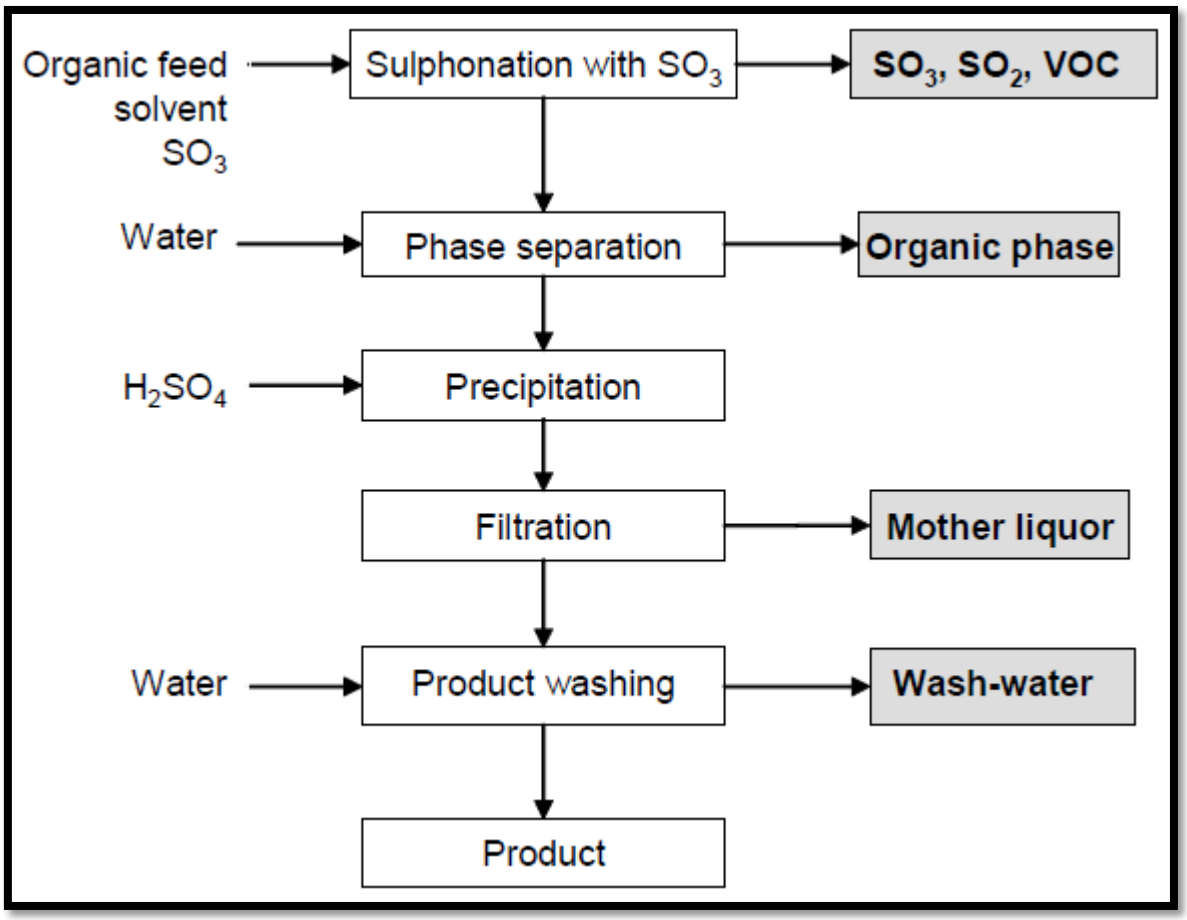


Figura 136. Secuencia de operaciones típica para un proceso de sulfonación con SO_3. A la izquierda están las entradas de materias primas e insumos y a la derecha las corrientes de desecho generadas. Arte tomado de (BREF, 2006)

La corriente orgánica de alimentación y el SO_3 se disuelven en un solvente orgánico (como el cloruro de metileno o el dicloroetano) y la mezcla se alimenta continuamente al reactor. Una vez que la reacción se completa, la mezcla de productos se le adiciona agua (o se transfiere a un recipiente con agua suficiente) para ser enfriada. La fase orgánica se separa de la orgánica y el producto se precipita desde la fase acuosa mediante enfriamiento y la adición de ácido sulfúrico. La separación del producto precipitado se hace mediante filtración (Ullmann, 2001j).

La secuencia de operaciones típicas asociadas a la sulfonación con SO_3 llevada a cabo en fase gas-líquido se muestra en la siguiente figura.

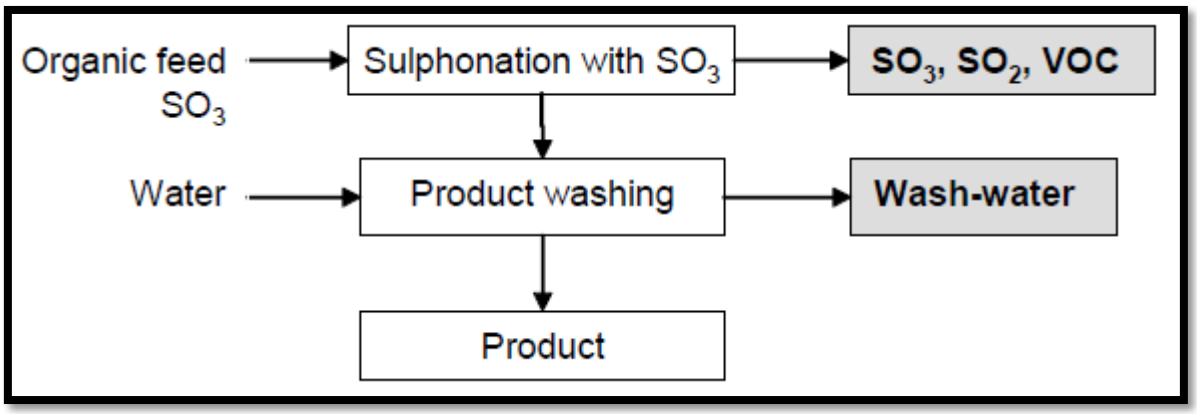


Figura 137. Secuencia de operaciones típica asociada al proceso de sulfonación con SO_3 en fase líquido-gas. A la izquierda están las entradas de materias primas e insumos y a la derecha las corrientes de desecho generadas. Arte tomado de (BREF, 2006)

El SO_3 gaseoso se puede generar en una planta de ácido sulfúrico directamente o por medio de la combustión de azufre. La reacción se lleva a cabo en reactores de película descendente. En muchos casos no es necesario más que una etapa de lavado del producto (Ullmann, 2001j).

Las principales corrientes de desecho de este proceso y sus operaciones conexas son las siguientes (BREF, 2006):

- Gases del reactor que contienen SO_2, SO_3 y COVs dependiendo del caso particular,
- Corrientes líquidas acuosas generadas en la reacción y separadas en el filtrado, con H_2SO_4 y altas cargas de materia orgánica que incluyen subproductos de reacción y restos de producto,
- Agua de lavado de producto con cargas menores de materia orgánica (medida como DQO).

La figura siguiente muestra la secuencia de tratamientos aplicada a las corrientes de desecho generadas en el proceso de sulfonación con SO_3.

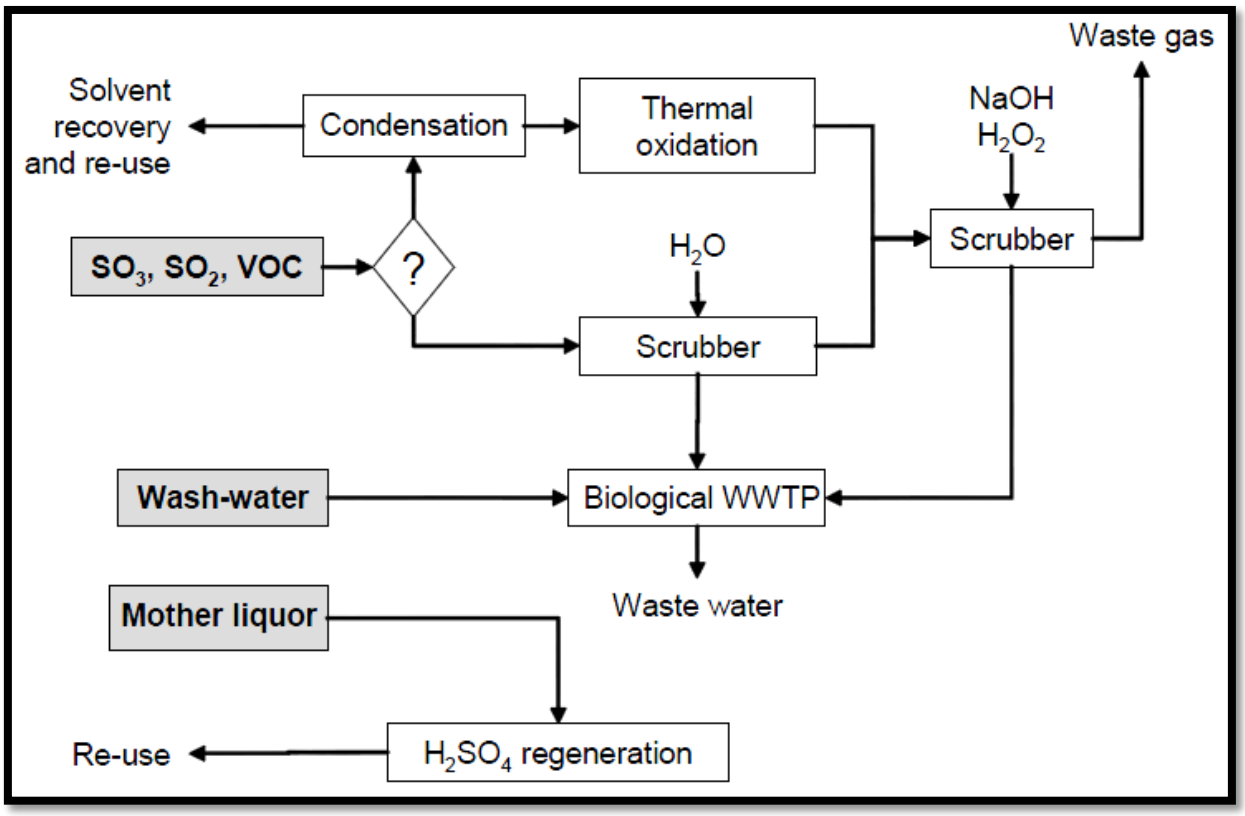


Figura 138. Secuencia de tratamientos aplicados a las corrientes de desecho del proceso de sulfonación con SO_3 y operaciones conexas. Arte tomado de (BREF, 2006)

Si los gases de desecho contienen COVs (por uso de solventes halogenados) la corriente se hace pasar por un condensador para recuperarlos y luego, por un oxidador térmico para destruir los restos de COVs presentes, este equipo opera a temperaturas mayores a los 1100ºC con tiempos de residencia de 1 a 2 segundos para asegurar la destrucción de estos compuestos y evitar la formación de dioxinas y furanos. Además la corriente que sale del oxidador se envía a un lavador reactivo con NaOH y peróxidos (típicamente H_2O_2) para eliminar restos de ácidos y convertir los SOx en Na_2SO_4 (BREF, 2005). Si la corriente de gases contiene COVs muy solubles en agua, la oxidación térmica se reemplaza con una torre de absorción con agua (scrubber o lavador) (BREF, 2006).

La corriente líquida acuosa derivada de la sulfonación contiene sales aunque con una concentración lo suficientemente baja como para ser procesada en una planta de regeneración de ácido sulfúrico

El agua de lavado de producto va directamente a la PTAR. El agua de lavado reactivo puede contener una carga alta de sulfatos, por lo regular dentro de las capacidades de la PTAR aunque esta carga se verá reflejada en el efluente final.

Los desechos sólidos suelen ser los lodos de tratamiento de la PTAR y las purgas de varios equipos.

Sulfocloración

Este proceso genera sulfocloruros orgánicos que sirven de intermediarios para una gran variedad de productos. Por ejemplo se tienen a las sulfonamidas, sulfono hidracidas, esteres sulfónicos, ácidos sulfinicos, sulfonas y tiofenoles entre algunos otros.

La reacción de sulfocloración se muestra en la siguiente figura.

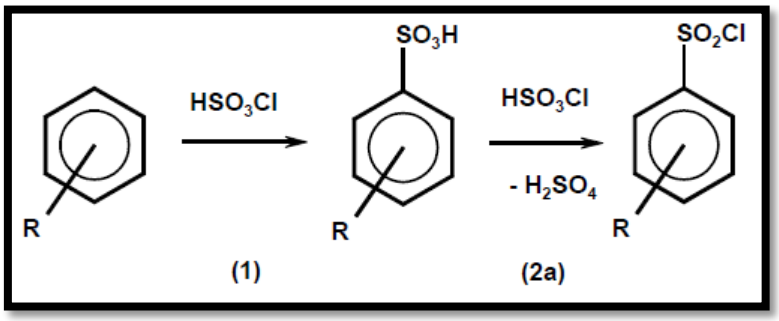


Figura 139. Reacción de sulfonación y posterior cloración usando ácido clorosulfónico. Arte tomado de (BREF, 2006)

La primera reacción es de sulfonación, la siguiente es reversible y consiste en la inserción de un átomo de cloro generando ácido sulfúrico, se lleva a cabo en exceso de ácido clorosulfónico ($HClSO_3$ o HSO_3Cl). De forma alternativa se puede usar cloruro de tionilo ($SOCl_2$) para la segunda reacción como se muestra en la siguiente reacción (Ullmann, 2001j):

$$R - SO_3H + SOCl_2 \longrightarrow R - SO_2Cl + SO_2 + HCl$$

Las reacciones paralelas conllevan a la formación de sulfonas (35% en peso para el caso del clorobenceno), formación de isómeros, formación de otros subproductos halogenados (Boyd, 1995).

La secuencia de operaciones conexas al proceso de sulfocloración se muestra en la siguiente figura.

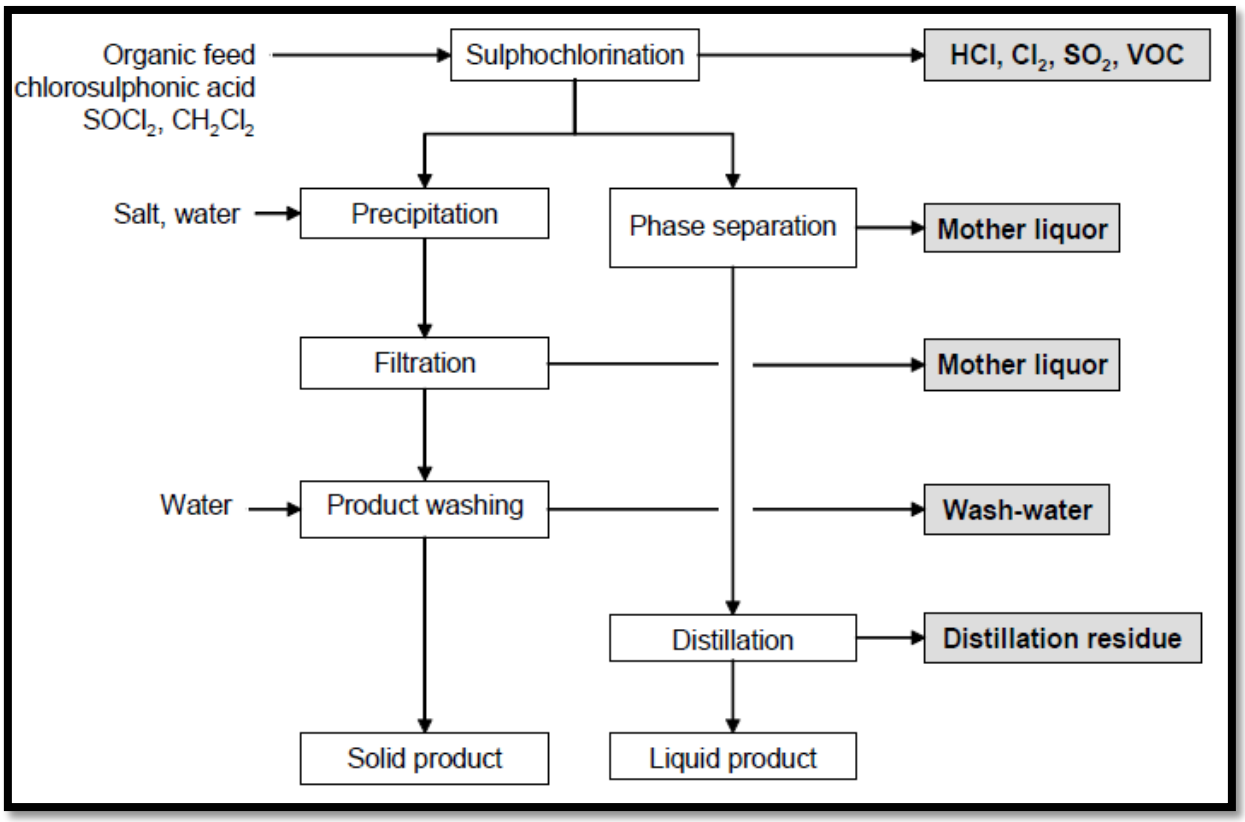


Figura 140. Secuencia de operaciones conexas típica asociada al proceso de sulfocloración. A la izquierda están las corrientes de alimentación de materias primas e insumos, a la derecha las corrientes de desecho características. Arte tomado de (BREF, 2006)

El ácido clorosulfónico se introduce en un recipiente de acero forjado o esmaltado y una carga del 10 al 25% de las moles estequiométricas del compuesto aromático, la mezcla se agita a 25 a 30ºC para dar lugar a la formación del compuesto sulfonado y HCl. La formación del compuesto sulfonil clorado se inicia al calentar la mezcla reaccionante a 50 a 80ºC. Esta última reacción es exotérmica (Ullmann, 2001j).

En el caso de compuestos aromáticos que fácilmente aceptan hasta dos grupos sulfocloruro (como el anisol), la monoclorosulfonación se realiza con un exceso de ácido clorosulfónico y a temperaturas cercanas a los 0ºC y en presencia de un diluyente como el diclorometano (Ullmann, 2001j).

La temperatura tiene que ser controlada para asegurar una liberación uniforme de HCl (gas). El reactor requiere de un suministro auxiliar de energía ya que una pausa y reinicio de la agitación causa que la mezcla se espume y pueda salir del reactor (Ullmann, 2001j).

El producto es separado mediante el drenado de la masa de reacción con agua que además hace el enfriamiento de ésta al mismo tiempo. El cloruro de sulfonilo puede precipitarse o separarse en la fase liquida orgánica (Ullmann, 2001j).

Las principales corrientes de desecho generadas por la sulfocloración y sus operaciones conexas son las siguientes (BREF, 2006):

- Gases de reacción que contienen principalmente HCl, algo de Cl_2, SO_2 si se usa cloruro de tionilo, CH_2Cl_2 del diluyente y posiblemente otros COVs que dependen del compuesto aromático usado como materia prima,
- Corrientes líquidas acuosas provenientes de la separación de fases o de la filtración con alta carga de materia orgánica (medida como DQO) que consiste en subproductos y restos de producto. La materia orgánica incluye compuestos orgánicos clorados,
- Agua de lavado con cargas menores de materia orgánica y compuestos clorados,
- Residuo de destilación de los productos líquidos.

La siguiente figura muestra la secuencia de tratamientos aplicados a las corrientes de desecho generadas durante la sulfocloración y sus operaciones conexas.

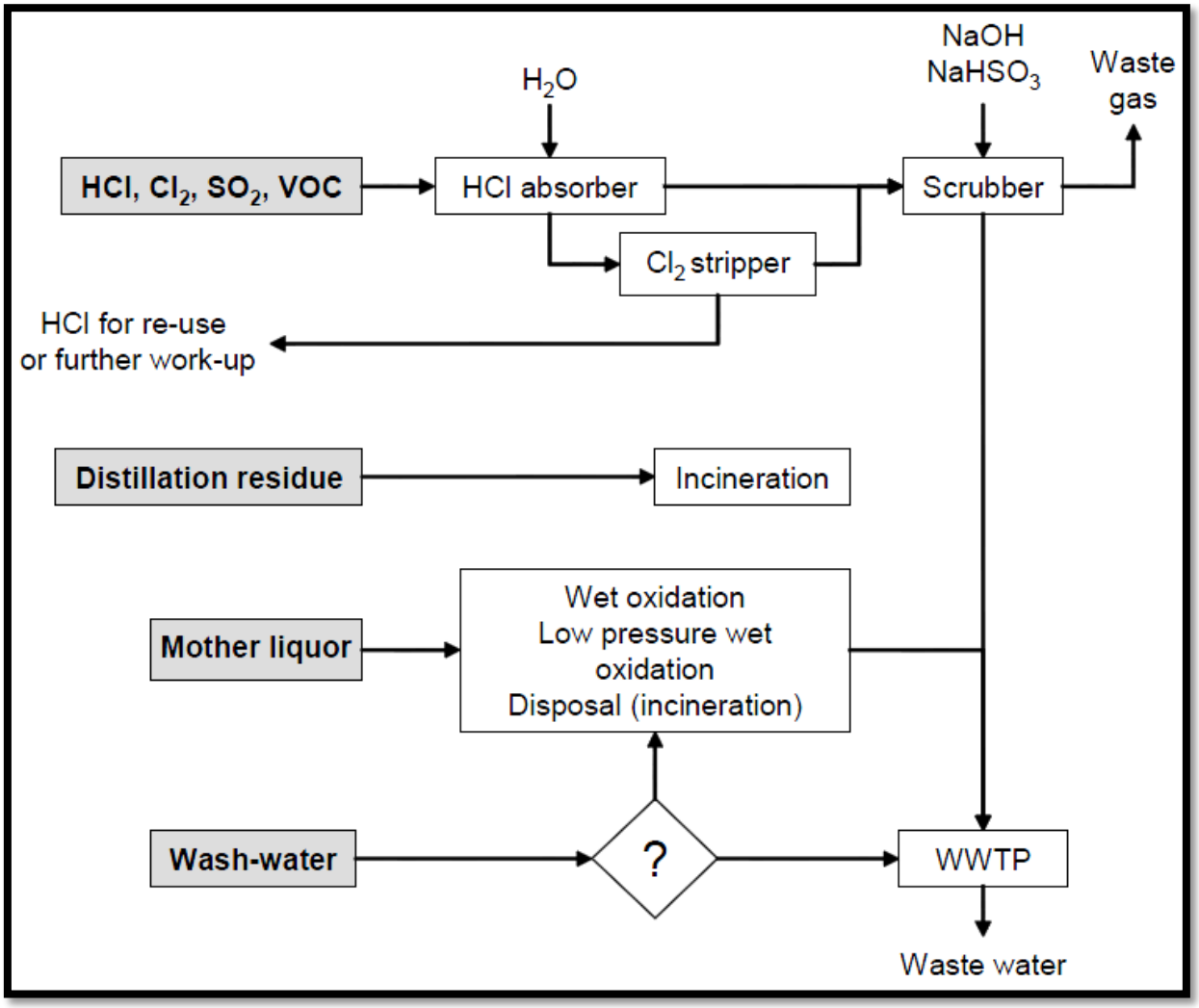


Figura 141. Secuencia de tratamientos aplicados a las corrientes de desecho generadas durante el proceso de sulfocloración y operaciones conexas. Arte tomado de (BREF, 2006)

Los gases de desecho pueden contener grandes cantidades de cloruro de hidrógeno (HCl) que se recuperada en un lavador con agua, los gases restantes se conducen a otro lavador reactivo que opera con una solución acuosa de NaOH y $NaHSO_3$ que sirve para eliminar los restos de HCl y el Cl_2 de la corriente. La corriente líquida del primer lavador se trata en un separador (stripper) de cloro gas que se conduce al lavador reactivo también. El HCl recuperado es de uso restringido debido a los contaminantes que contiene aunque puede ser purificado en etapas posteriores (no incluidas) (BREF, 2006).

La corriente líquida acuosa contiene altas cargas de compuestos orgánicos clorados y no clorados, resultado de reacciones colaterales por lo que se prefiere tratarlos mediante oxidación húmeda a baja presión o incineración. Las aguas de lavado con cargas mucho menores y menos tóxicas son tratadas en etapas biológicas en la PTAR. Los residuos de destilación se consideran residuos peligrosos y generalmente se incineran (BREF, 2006).

Reacción de Witting

La reacción de Witting es ampliamente usada en la producción de vitaminas, carotenoides, fármacos y antibióticos. Antes también se empleaba para la manufactura de fragancias pero se suspendió por la dificultad de manejar y tratar las corrientes de desecho generadas (BREF, 2006).

La reacción de Witting lleva a la formación de dobles enlaces en 3 pasos que son los siguientes (Boyd, 1995):

1. $R' - CH_2 - Cl + P(C_6H_5)_3 \longrightarrow R' - CH_2 - P^+(C_6H_5)_3Cl^-$
2. $R' - CH_2 - P^+(C_6H_5)_3Cl^- \longrightarrow R' - CH = P(C_6H_5)_3$
3. $R' - CH = P(C_6H_5)_3 + R'' - CHO \longrightarrow R' - CH = CH - R'' + O = P(C_6H_5)_3$

El paso de desprotonación (2) requiere de una base como un carbonato de un metal alcalino o una amina. La reacción se lleva a cabo en solventes orgánicos como alcoholes o DMF o en soluciones acuosas. Se logran conversiones elevadas bajo condiciones medianamente estrictas, sin embargo, cantidades equimolares de trifenilfosfina (TPP o $P(C_6H_5)_3$) son necesarias con la consecuente formación del óxido de trifenil fosfina (TPPO) que es inerte (Boyd, 1995).

Las operaciones asociadas a la reacción de Witting son muy diversas, por lo que no existe un esquema típico o universal que las represente a todas. La producción de cada compuesto se considera individualmente, tomando en cuenta variables químicas, de ingeniería y económicas principalmente.

Procesos que involucran metales pesados

Los metales pesados como el Cr, Ni, Co, Cu, Mn, Mb, Zn, Hg, Sn, Pd, Pt, Ru Bi, Ti, Zr entre otros están presentes en un proceso químico si las materias primas los contienen o si se usan como insumos (catalizadores, agentes de oxido reducción etc.). Los procesos que típicamente involucran metales pesados en la industria química son los siguientes:

1. La formación de quelatos, usualmente de Cr, Ni, Co y Cu, usando como solventes agua, NaOH diluida, ácido fórmico y/o formamida con agentes como el Cr_2O_3, $CrCl_3.6H_2O$, $K_2Cr2O_7.2H_2O$, salicilato de NaKCr, $CoSO_4.7H_2O/NaNO_2$, $CuSO_4.5H_2O$, $CuCl_2$ entre otros,
2. Oxidaciones diversas con agentes como el MnO_2, CrO_3 y otros compuestos de molibdeno también,
3. Reducciones diversas con cloruros de metales como el Zn, Cu, Hg, Sn,
4. Hidrogenación con catalizadores de níquel (raney),
5. Catalizadores para diversas reacciones hechos a partir de metales metálicos, óxidos, cloruros, carbonilos o acetatos de Ni, Cu, Co, Mn, Pd, Pt, Ru, Bi, Ti y Zr.

El uso de estos elementos y sus compuestos permite llevar a cabo reacciones y obtener productos de alto valor agregado, sin embargo, su presencia en corrientes de desecho es un aspecto ambiental importante ya que no se degradan y pueden ser adsorbidos en los lodos de tratamiento o pasar a través de la PTAR si no se toman medidas adecuadas. Los tratamientos de corrientes con estos contaminantes incrementan su costo y pueden generar problemas para la disposición final y ambientales graves de no atenderse propiamente.

Para tratar corrientes con metales pesados (la mayoría líquidas y en menor grado, sólidas pastosas) existen diversos tratamientos como los de intercambio de iones, precipitación y filtración, extracción reactiva entre muchos otros. Para el caso de metales de muy alto valor (Pd, Pt por ejemplo) hoy en día existen empresas especializadas en el reciclaje que en algunos casos, es la misma que hace el insumo que los contiene (por ejemplo el catalizador)

Fermentación

En la industria química orgánica, el término fermentación se refiere al proceso de cambio químico inducido por un organismo vivo o por una encima, se usan principalmente bacterias y/o levaduras para producir un producto en particular. La mayoría de los procesos microbiológicos industriales son mejoras o modificaciones de reacciones metabólicas efectuadas por los microorganismos usados (Sragg, 2005).

Algunas aplicaciones de la fermentación son la producción o modificación de la lactama β, antibióticos (en general), penicilinas, cefalosporinas, tetraciclinas y alcaloides y aminoácidos entre otros (Ullmann, 2001j).

Actualmente se producen diversas sustancias (principalmente antibióticos) mediante la acción de organismos genéticamente modificados. En este caso, la empresa responsable debe de cumplir con las normas y lineamientos aplicables a este tipo de

tecnología para garantizar la calidad del producto y manejar adecuadamente las corrientes de desecho generadas. Independientemente si el microorganismo es "natural" o modificado, en algunos casos, éste es patogénico (Ullmann, 2001j).

La secuencia de operaciones conexas a la fermentación se puede apreciar en la siguiente figura.

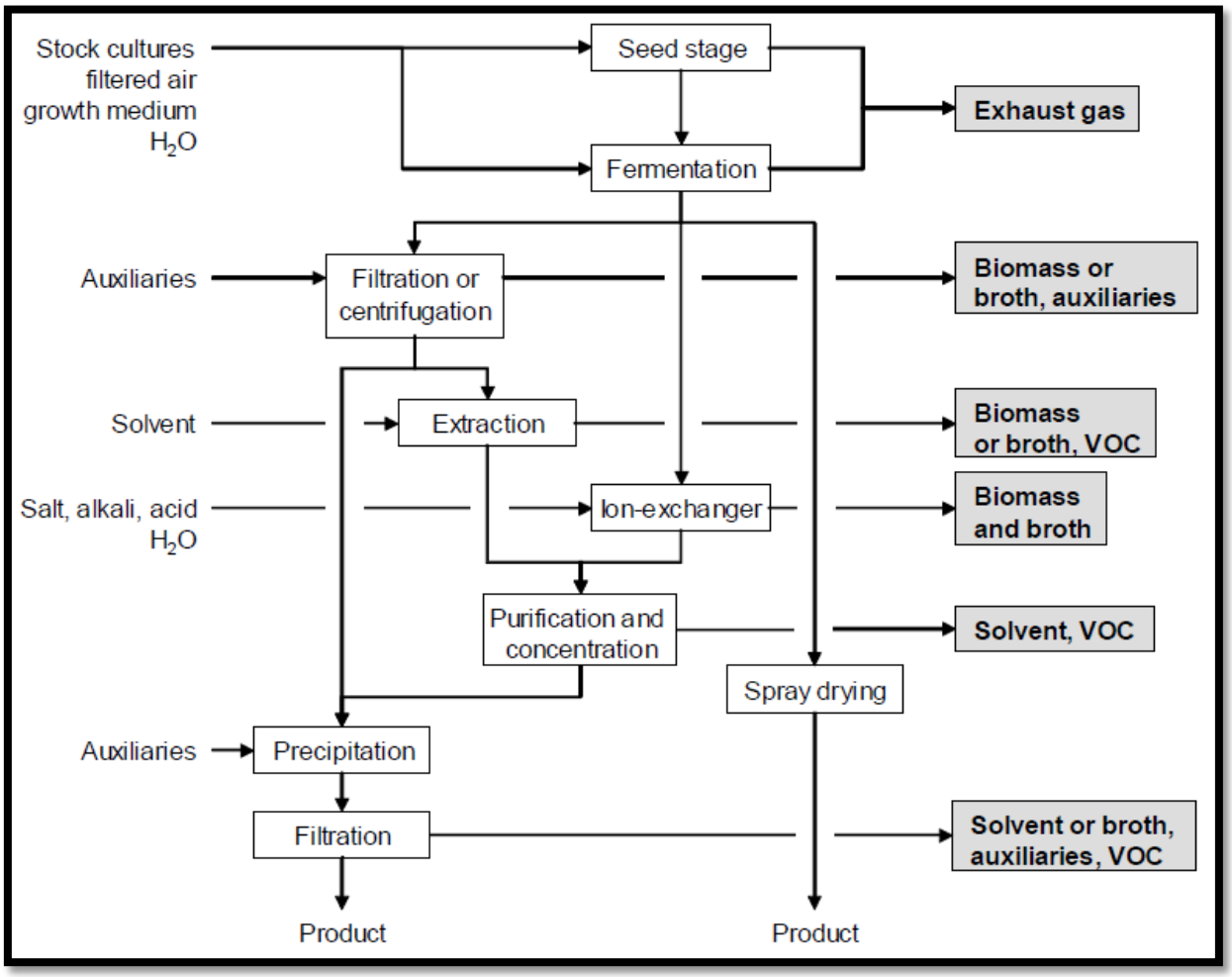


Figura 142. Secuencia típica de operaciones conexas a la fermentación en la industria química orgánica (fina). A la derecha están las corrientes de materia prima e insumos utilizados, a la derecha las corrientes de desecho generadas. Arte tomado de (BREF, 2006)

Materias primas y etapa de siembra

En la fermentación a gran escala usada para antibióticos, existe una serie de etapas denominas de "siembra", que llevan al producto final. El objetivo de éstas es simplemente desarrollar una población grande y vigorosa de microorganismos aptos para la tarea a realizar. Cada etapa de siembra se usa para inocular la siguiente, repitiéndose varias veces (Sragg, 2005).

Las primeras etapas de siembra se hacen en laboratorios e involucran la preparación de los cultivos madre, los cuales se usan para inocular recipientes de fermentación mayores, que van desde algunos dm^3 hasta $50m^3$ en donde se encuentra un medio estéril adecuado para el crecimiento de los microorganismos (Sragg, 2005).

Los materiales usados como medio de crecimiento en la fermentación son principalmente líquidos almacenados a granel, por ejemplo se usa almidón hidrolizado, aceite de maíz o canola entre otros. Estas materias primas no son volátiles y no requieren de precauciones especiales para su manejo y almacenamiento (más allá de impedir que se contaminen). Los tanques de almacenamiento de estas materias primas normalmente cuentan con una contención secundaria y alarmas de nivel alto (del líquido) para evitar el sobrellenado. Otras materias primas sólidas, almacenadas por lotes, se manejan por bolsas o supersacos y se dosifican en el medio de fermentación a bajos niveles. El área de procesado por lotes cuenta con extractores de aire para proteger a los operadores, éste aire se lleva a un lavador de polvo antes de salir a la atmósfera. De forma alterna, el área cuenta con sistemas cerrados, libres de polvos que reducen el riesgo al que se exponen los trabajadores. El equipo y el medio de crecimiento se esterilizan a 120ºC durante al menos 20 minutos (Sragg, 2005).

Etapa de fermentación

La fermentación se lleva a cabo en un fermentador grande agitado (pueden llegar a medir mas de $200m^3$) que es aireado y alimentado por lotes. El medio está diseñado para soportar y mantener una carga predeterminada de microorganismos y se esteriliza con vapor dentro del fermentador. Después de la esterilización, se inocula la última semilla generada. Otros nutrientes esterilizados se adicionan de forma continua durante el proceso, de tal forma que se controle el crecimiento de microorganismos y las condiciones más favorables para obtener el producto deseado. Esta etapa puede durar varios días (Ullmann, 2001j).

Las siguientes etapas de procesado del producto dependen de las propiedades de éste y su ubicación. Los productos se obtienen al separar la biomasa del caldo mediante (Ullmann, 2001j):

- Filtración (convencional o ultrafiltración) y extracción del caldo filtrado con un solvente orgánico y ajuste de pH (como en la manufactura de la penicilina G) o por extracción de la biomasa con solventes orgánicos (esteroides),
- Filtración (convencional o ultrafiltración) y precipitación del producto del caldo filtrado mediante el ajuste de pH y/o mediante la adición de auxiliares (como en la manufactura de tetraciclinas),
- Rociado directo del caldo no filtrado (se usa mucho en la industria de alimentos para animales).

Si el producto deseado es intracelular, se necesita una etapa o mecanismo adicional para romper la célula antes de la extracción. Otras alternativas posteriores para optimizar o mejorar la pureza o concentración del producto son (Ullmann, 2001j):

- Evaporación,
- Ultrafiltración,
- Cromatografía y/o intercambio de iones,
- Ósmosis inversa.

Después de la purificación, el producto se obtiene mediante una etapa de cristalización convencional y secado.

Impacto ambiental

Las principales corrientes de desecho generadas durante la fermentación y operaciones conexas son las siguientes (BREF, 2006):

- Biomasa, posiblemente conteniendo auxiliares de filtración, restos de producto, subproductos generados (en algunos casos más que en otros),
- Caldo filtrado, posiblemente conteniendo restos del producto (activos farmacéuticos por ejemplo) y auxiliares de filtración,
- Gases de fermentación y siembra de cultivos, pueden contener aerosoles y generalmente son malolientes,
- COVs derivados del uso de solventes,
- Los volúmenes de agua de desecho son grandes.

La siguiente figura muestra la secuencia de tratamientos típica aplicada a corrientes de desecho generadas durante la fermentación y operaciones conexas.

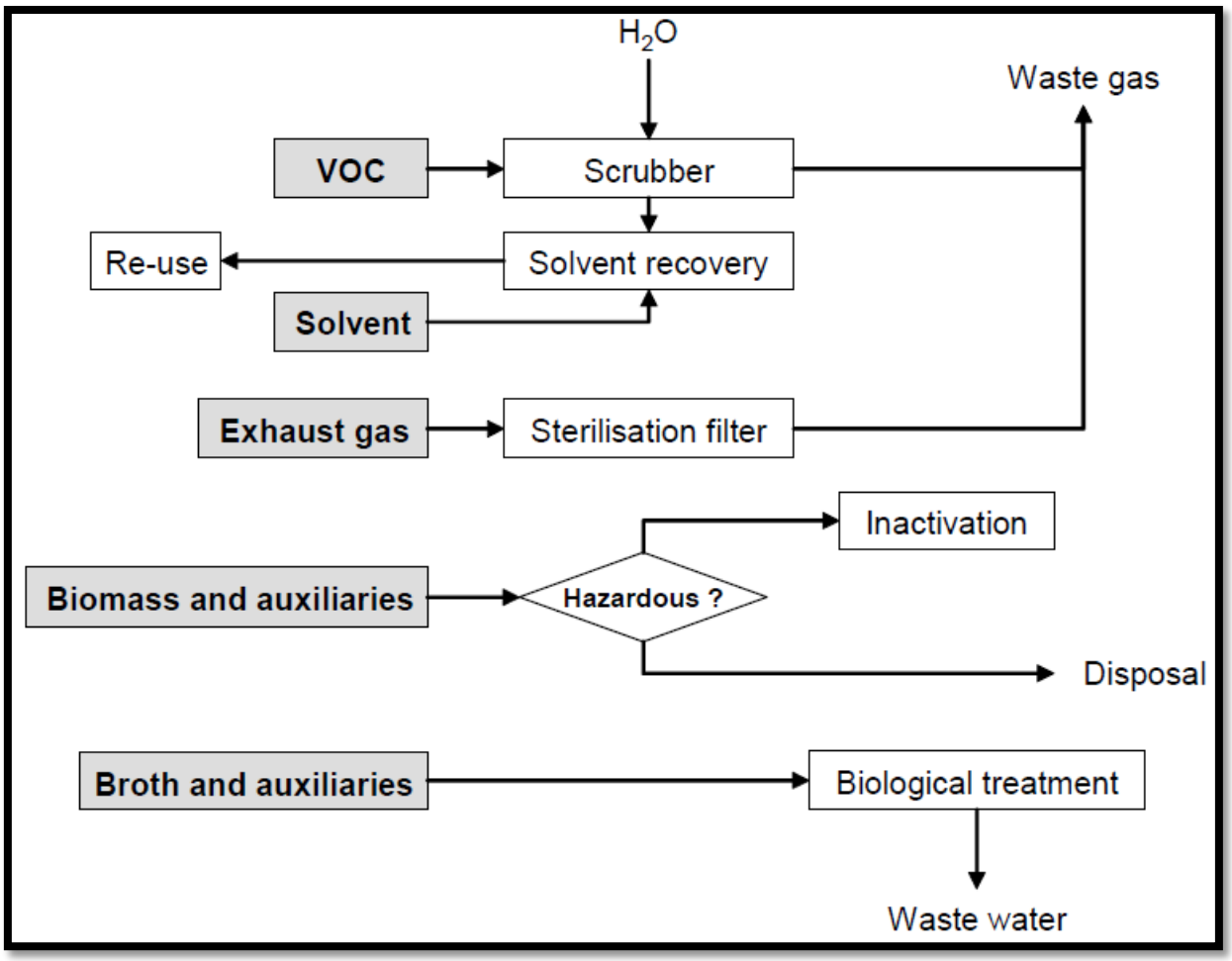


Figura 143. Secuencia de tratamientos aplicados a las corrientes de desecho generadas durante la fermentación industrial y operaciones conexas. Arte tomado de (BREF, 2006)

Si la biomasa es peligrosa, debe de ser tratada para reducir su actividad en un 99.99% o más. LA inactivación se lleva a cabo mediante diversos tratamientos, por ejemplo, mediante calor, uso de químicos o mediante la aplicación de vacio a temperaturas de 85 a 90ºC. De forma alterna, puede incinerarse, en cuyo caso el horno debe operar a mas de 1100ºC y con tiempos de residencia de por lo menos 2 segundos para lograr la eficiencia de destrucción adecuada. Si la biomasa no es peligrosa, la desactivación generalmente no es requerida a menos que haya algún aspecto legal que lo pida (BREF, 2006).

El caldo filtrado generalmente se trata en una PTAR convencional.

Los gases de desecho de la fermentación y siembra contienen por lo regular entre 1.5 y 2.5% en volumen de CO_2 y cuando no se usan filtros, contienen también trazas de caldo en forma de aerosol. Frecuentemente se utiliza un detector interno en el fermentador para cerrar automáticamente la válvula de salida o para controlar la adición de un agente antiespumante si hay riesgo de que el caldo se derrame o

forme espumas que salgan del recipiente. Cada fermentador está respaldado con un ciclón corriente abajo. Cuando es necesario se utiliza una etapa de oxidación térmica para la destrucción de contaminantes presentes (BREF, 2006).

Para las emisiones de gases malolientes se usa un lavador (scrubber) con hipoclorito de sodio o carbón activado o filtros biológicos. En el caso de técnicas, en algunos casos se adicionan lavadores para lidiar con contaminantes específicos aunque el costo de estas modificaciones es significativo. La adsorción con carbón es adecuada para bajas concentraciones de contaminantes solo si la vida útil del carbón es económicamente adecuada para el proceso en particular. La alta humedad de los gases del fermentador, particularmente durante la esterilización puede afectar con el proceso de adsorción sobre el carbón. Los biofiltros son otra buena opción aunque si los gases salen calientes, es necesario enfriarlos antes hasta 35 a 25ºC (BREF, 2006).

El equipo usado para cristalizar, filtrar, secar y mezclar se ventea hacia un lavador con agua enfriada con aire, con el solvente removido del agua de lavado mediante destilación, éste se recupera y reúsa (BREF, 2006).

Todas las corrientes de estos procesos tienen un alto contenido de materia orgánica biodegradable. En muchos casos, la carga de nitrógeno total de la corriente es el mayor problema para una PTAR "común". Por lo que se recurre a diversas estrategias para estos casos, como un tratamiento anaerobio y/o una etapa de nitrificación/desnitrificación. El efluente de estos tratamientos previos se entrega a la PTAR común (BREF, 2007b).

ACTIVIDADES ASOCIADAS

Formulación

Muchos productos finales de esta industria, como colorantes, pigmentos, biocidas, explosivos entre otros, consisten en mezclas o suspensiones estándar hechas a partir de los ingredientes activos previamente sintetizados (y otros aditivos).

Las instalaciones donde se manufacturan las formulaciones (mezclas con proporciones predeterminadas) están técnicamente vinculadas a la síntesis química de al menos el/los ingrediente(s) activo(s) aunque no necesariamente en la misma planta o complejo, su operación aunque mucho más sencilla que la necesaria para la síntesis, también puede generar emisiones de (Ullmann, 2001j):

- COVs de solventes usados,
- Partículas suspendidas en el aire, derivadas del manejo de materiales,
- Aguas de desecho generadas en el lavado y enjuague de equipos y productos,
- Aguas de desecho de unidades de separación.

Extracción de materiales naturales

La extracción es una operación importante para obtener materias primas a partir de recursos naturales. En un caso típico, la sustancia a extraer (ácidos tánicos, alcaloides, sales de quinina, sustancias farmacéuticas activas, etc.) se extraen de materiales naturales (hojas, órganos de animales, bark) mediante el uso de un solvente y posterior destilación de éste (BREF, 2006).

Los rendimientos de la extracción aplicados a hojas y plantas varían de 10 a 0.1% o incluso menores, dependiendo de la técnica utilizada, calidad del material y compuestos a extraer. Esto significa que la cantidad o volumen de las corrientes de desecho, comparadas con la del producto obtenido es considerablemente grande. Para reducir estas cantidades (de corrientes de desechos) es muy importante aumentar el rendimiento de la extracción (BREF, 2006).

Para maximizar el reúso de materiales de desecho de plantas, se ha recurrido a la composta y subsecuente uso como acondicionador de suelo por lo que el uso de solventes no clorados y biodegradables es importante. El reúso de caldo de fermentación o materiales vegetales de desecho muchas veces no es posible por la presencia de residuos tóxicos en estos materiales (BREF, 2006).

Los solventes se reciclan mediante el tratamiento de las corrientes de desecho con calentamiento indirecto con vapor y/o con inyección de vapor, condensación del solvente y purificación posterior mediante destilación. El agua de desecho originada en la purificación puede causar que el agua de descarga final se obscurezca y tenga una carga elevada de materia orgánica no biodegradable dada la presencia de macromoléculas solubles (ligninas, taninos) (BREF, 2006).

PRODUCTOS Y FABRICANTES AGRUPADOS POR SUBSECTORES

La industria química fina es responsable de una gran variedad de productos finales e intermediarios que hacen posible la forma de vivir actual. Independientemente de la división administrativa y legal que varía en cada país, se tienen los siguientes subsectores tomando en cuenta el tipo de productos (finales) elaborados.

INGREDIENTES ACTIVOS FARMACÉUTICOS

Los ingredientes activos o APIs (Active Pharmaceutical Ingredients) son moléculas orgánicas que se sintetizan y/o modifican con una secuencia de procesos químicos (acilación, esterificación, nitración etc.) y operaciones conexas (filtración, cristalización, destilación etc.) que puede ser muy grande. Se elaboran con el propósito de proveer de salud a la población humana (principalmente) y constituyen el segmento de drogas disponibles más grande. La biotecnología se ha ido integrando a la industria farmacéutica cada vez más, pero actualmente la mayor parte de los fármacos producidos son basados en la química orgánica “tradicional” (Ullmann, 2001j).

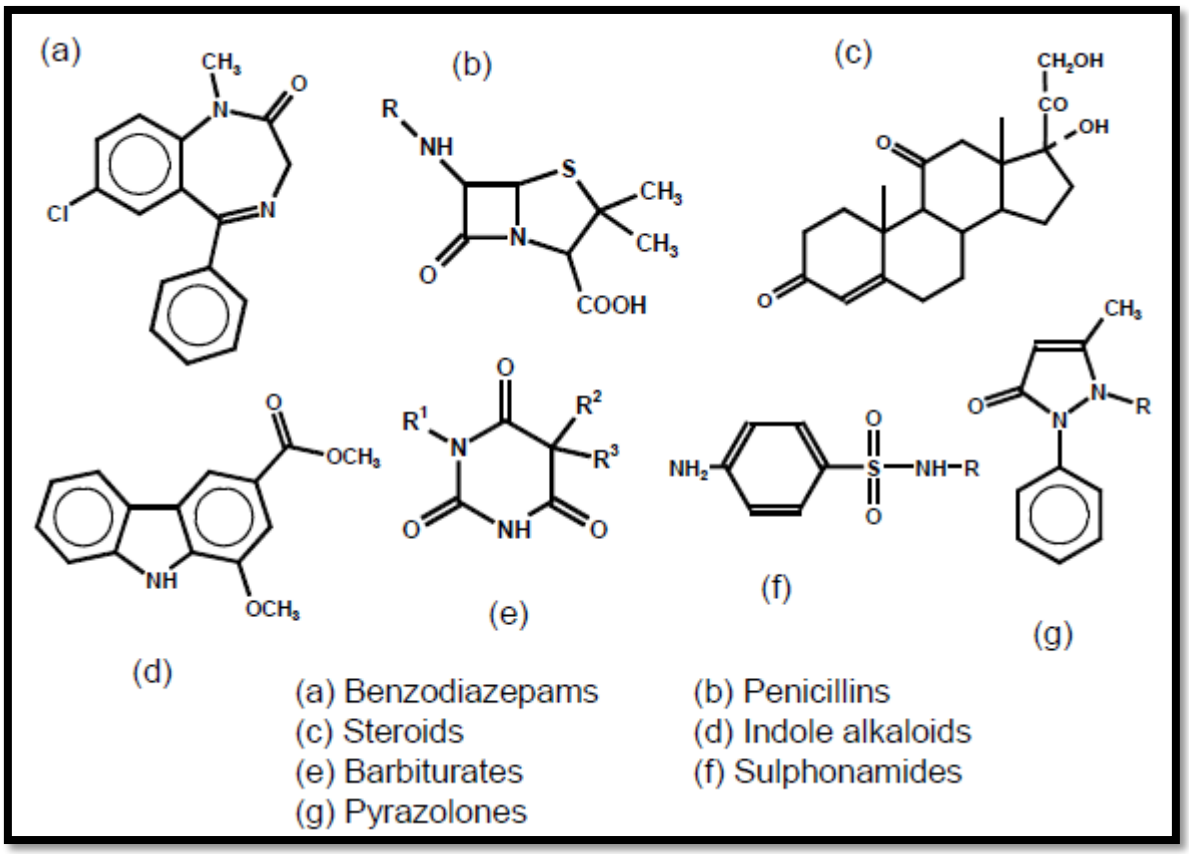


Figura 144. Ejemplos de familias de compuestos orgánicos usados actualmente como APIs, sintetizados usando unidades de proceso químico y operaciones unitarias conexas a ellos. Arte tomado de (BREF, 2006)

Europa todavía es la zona líder en producción de APIs (e intermediarios), generando aproximadamente el 40% del valor del mercado mundial, en comparación con el 30% de los Estados Unidos de América y 20% Japón. Los mayores productores europeos son, en orden descendente: Italia, España, Alemania y Francia. Sin embargo, los Estados Unidos de América son líderes en investigación y desarrollo de nuevos fármacos, sobre todo de biomedicinas (MMAGE, 2006).

En países como España este "subsector" es el de mayor peso y el más representativo de la industria química orgánica fina (MMAGE, 2006).

Este subsector en particular requiere de la observancia de leyes y reglas muy estrictas dictadas por diferentes autoridades en cada país y por la comunidad internacional. Las modificaciones a los procesos de síntesis y manufactura solo pueden llevarse a cabo mediante un procedimiento de cambio que busca garantizar la calidad y seguridad en el (consumo del) producto, sin embargo, también representa un obstáculo serio para el rediseño de los procesos actuales. Este procedimiento es incluso más complicado si el API se comercializa en diferentes mercados (se exporta) como es el caso de Europa en general. (El 75% de la producción de fármacos en Europa se exporta), (BREF, 2006).

Actualmente la industria farmacéutica está en una etapa de transformaciones y cambios. La constante innovación y desarrollo de nuevas tecnologías, los ajustes a un mercado muy cambiante, las normas y regulaciones ambientales cada vez más exigentes, el costo creciente de energéticos y materias primas y la gran competencia entre las diferentes compañías favorece las uniones, fusiones y compras entre éstas con un impacto visible en los mercados, la economía y en la sociedad. (MMAGE, 2006), (BREF, 2006).

La industria farmacéutica en general (en el mundo) está muy fragmentada. Las compañías más grandes tienen menos del 5% del reparto del mercado mundial lo que contribuye a las uniones, fusiones y compras entre ellas más que en otros sectores. Algunos ejemplos son las uniones de Glaxo y Wellcome (británicas), la unión de Hoechst, Marion Merril Dow, Rousell y Rorer para formar Aventis; Sanofi y Synthelabo; CibaGeigy y Sandoz para formar Novartis y Astra y Zeneca para formar AstraZeneca. (BREF, 2006).

Una característica de este subsector, es el uso amplio de solventes orgánicos, los cuales se recuperan y reutilizan muchas veces. El control de las emisiones de COVs provenientes de ellos (y de materias primas orgánicas) es un aspecto muy importante en esta industria. Si la instalación en particular no tiene información específica sobre sus emisiones, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA), propone utilizar la información general del subsector al respecto que se tiene (y que ellos han recopilado) (USEPA, 1980).

Partiendo de la compra de solventes orgánicos de las diferentes empresas químicas que manufacturan fármacos y de las estimaciones de “destino final” de estos compuestos, hechas por muchas de las empresas manufactureras (mediante diferentes métodos y técnicas), se cuenta con información general del sector que es útil para estimar las emisiones de COVs provenientes del uso de solventes, la cual se presenta a continuación (USEPA, 1980).

Recuadro 75. Compras de solventes y destino final de éstos (para estimación de emisiones de COVs) por empresas farmacéuticas. Con información de (USEPA, 1980)

solvente	Compra anual (Mg)	Emisiones al aire (%)	Emisiones al agua (%)	Incineración (%)	En desechos sólidos (%)	En Producto (%)	Densidad en lb/gal a 68ºF
Ácido acético	930	1	82	---	---	17	8.7
Anhídrido acético	1,265	1	57	--	--	42	9.0
Acetona	12,040	14	22	38	7	19	6.6
Acetonitrilo	35	83	17	--	--	--	6.6
Acetato de amilo	285	42	58	--	--	--	7.3
Alcohol amílico	1,430	99	99	--	--	1	6.8
Benceno	1,010	29	37	16	8	10	7.3
Blendan (AMOCO)	530	---	--	--	--	100	SD
Butanol	320	24	8	1	36	31	6.8
Tetracloruro de carbono	1,850	11	7	82	--	--	13.3

solvente	Compra anual (Mg)	Emisiones al aire (%)	Emisiones al agua (%)	Incineración (%)	En desechos sólidos (%)	En Producto (%)	Densidad en lb/gal a 68ºF
Cloroformo	500	57	5	--	38	--	12.5
Ciclohexilamina	3,930	--	--	--	--	100	7.2
Orto diclorobenceno	60	2	98	--	--	--	10.9
Dietilamina	50	94	6	--	--	--	10.9
Dietil carbonato	30	4	71	--	--	25	8.1
Dimetil acetamida	95	7	--	--	93	--	7.9
Dimetil formamida	1,630	71	3	20	6	--	7.9
Dimetilsulfóxido	750	1	28	71	--	--	11.1
1,4-Dioxano	43	5	--	--	95	--	8.6
Etanol	13,230	10	6	7	1	76	6.6
Acetato de etilo	2,380	30	47	20	3	--	7.5
Bromuro de etilo	45	--	100	--	--	--	12.1
Etilen glicol	60	--	100	--	--	--	9.3
Eter etílico	280	85	4	--	11	--	6.0
Formaldehido	30	19	77	--	--	4	Nota 2
Formamida	440	--	67	--	26	7	9.5
Freones	7,150	0.1	--	--	--	99.9	Nota 3
Hexano	530	17	--	15	68	--	5.5
Isobutiraldehído	85	50	50	--	--	--	6.6
Isopropanol	3,850	14	17	17	7	45	6.6
Isopropil acetato	480	28	11	61	--	--	7.3
Isopropil éter	25	50	50	--	--	--	6.0
Metanol	7,960	31	45	14	6	4	6.6
Metil cellosolve	195	47	53	--	--	--	8.7
Cloruro de metileno	10,000	53	5	20	22	--	11.1
Metil etil cetona	260	65	12	23	--	--	6.7
Formeato de metilo	415	--	74	--	12	14	8.2
Metil isobutil cetona	260	80	--	--	--	20	6.7
Polietilen glicol 600	3	--	100	--	--	100	9.5
Piridina	3	--	100	--	--	--	8.2
Mezcla de hexanos	1,410	29	2	69	--	--	5.6
tetrahidrofurano	4	--	--	100	--	--	7.4
Tolueno	6,010	31	14	26	29	--	7.2
Tricloroetano	135	100	--	--	--	--	11.3
Xileno	3,090	6	19	70	5	--	7.2

Nota 1 La información anterior fue recopilada por 26 compañías asociadas a la PMA, correspondientes al 53% de las ventas totales del año 1975

Nota 2: Se vendió como solución acuosa con una concentración de 37 a 50% en peso de formaldehido.

Nota 3: Algunos freones o CFCs (como el CFC-11 que bulle a 23.8ºC) son gases, otros son líquidos con una densidad de entre 12 y 14lb/gal

La compra de solventes realizada por las empresas farmacéuticas productoras de APIs es para reponer el que se pierde o consume por distintas razones, por lo que los datos del recuadro anterior son independientes del volumen total de solvente manejado y reciclado (de ser el caso). La USEPA también toma en cuenta las técnicas de control de emisiones y las emisiones fugitivas (de empresas farmacéuticas de 1975 en USA) (USEPA, 1980).

Si no se cuenta con un medio mejor de estimación (balances de materia y energía, mediciones directas, modelos matemáticos más precisos etc.) esta información

puede servir para estimar las emisiones derivadas del uso de solventes. Aunque otros subsectores de la industria química también los emplean, esta información proviene de empresas farmacéuticas, por lo que el uso de esta información para sus cálculos de emisiones conlleva un error mayor ya que los procesos, técnicas de control, materias primas y productos pueden ser muy diferentes (USEPA, 1980).

No olvidar que existen otros contaminantes derivados del proceso de síntesis (como residuos de metano, compuestos aromáticos, sustancias orgánicas cloradas entre otras), según los procesos y operaciones conexas utilizadas para sintetizarlas, mismas de las que no se tiene mayor detalle que encontrado en las fuentes citadas.

VITAMINAS Y AMINOÁCIDOS

Las vitaminas (o "aminas" de la vida como se pensó originalmente) son compuestos orgánicos importantes para el desarrollo de un organismo y que no son producidas por éste o lo son en cantidades insuficientes. Las llamadas provitaminas son compuestos que pueden ser transformados en vitaminas en el cuerpo, como el β-caroteno que se divide en dos moléculas de vitamina A en el organismo humano.

Las vitaminas son clasificadas por su actividad más que por su estructura química. La distinción de la propiedad de solubilidad (en agua o en grasa) se conserva ya que de ésta depende el comportamiento bioquímico que tienen (transporte, vías metabólicas, almacenamiento, absorción) y la forma de sintetizarlas industrialmente.

Actualmente se tienen 14 compuestos o grupos de ellos clasificados como vitaminas que se aprecian en el recuadro siguiente:

Recuadro 76. Familias de compuestos y compuestos clasificados como vitaminas (MMAGE, 2006)

Compuesto/grupo	Familia química	Sustancias individuales	Producción industrial mundial ton/año
Vitamina A	Retinoles	Vitamina A1	2,700
		B-caroteno	100
		Otros carotenoides	400
Vitamina B1	Tiamina		
Vitamina B2	Riboflavina		2,000
Vitamina B3	Ácido Nicotínico, Nicotinamida		12,000
Vitamina B6	Piridoxina		
Vitamina B12	Cobalamina		12
Vitamina C	Ácido ascórbico		40,000
Vitamina D	Calciferoles	Vitamina D3	25
Vitamina E	Tocoferoles, tocotrienoles	A-tocoferol	7,000
Vitamina K	Fitoquinona		
Ácido pantoténico			
Biotina			
Ácido Fólico			
Niacina			

El valor comercial de estos compuestos es de cerca de 25 millones de Euros por año y se utilizan como aditivos para alimentación humana (50%), en la industria farmacéutica (30%) y como aditivos para alimentación de animales (20%) (MMAGE, 2006).

Los aminoácidos son sustancias que sirven para la construcción celular, son los monómeros que integran las proteínas (polipétidos) y péptidos (polímero de aminoácidos de poco peso molecular), existen 20 (Sragg, 2005) y de igual forma hay varios de ellos considerados esenciales porque no se producen en el cuerpo humano. Industrialmente se producen para integrarse a alimentos de humanos, animales y medicinas aunque su forma de producción y comercialización es más libre (MMAGE, 2006).

EXPLOSIVOS

Los explosivos sintetizados mediante química orgánica (fina) son considerados como "secundarios" ya que liberan mucha más energía que los primarios y usan a éstos como detonadores generalmente. Se usan en productos como dinamitas, altos explosivos y pólvora sin humo. La siguiente figura muestra algunos ejemplos.

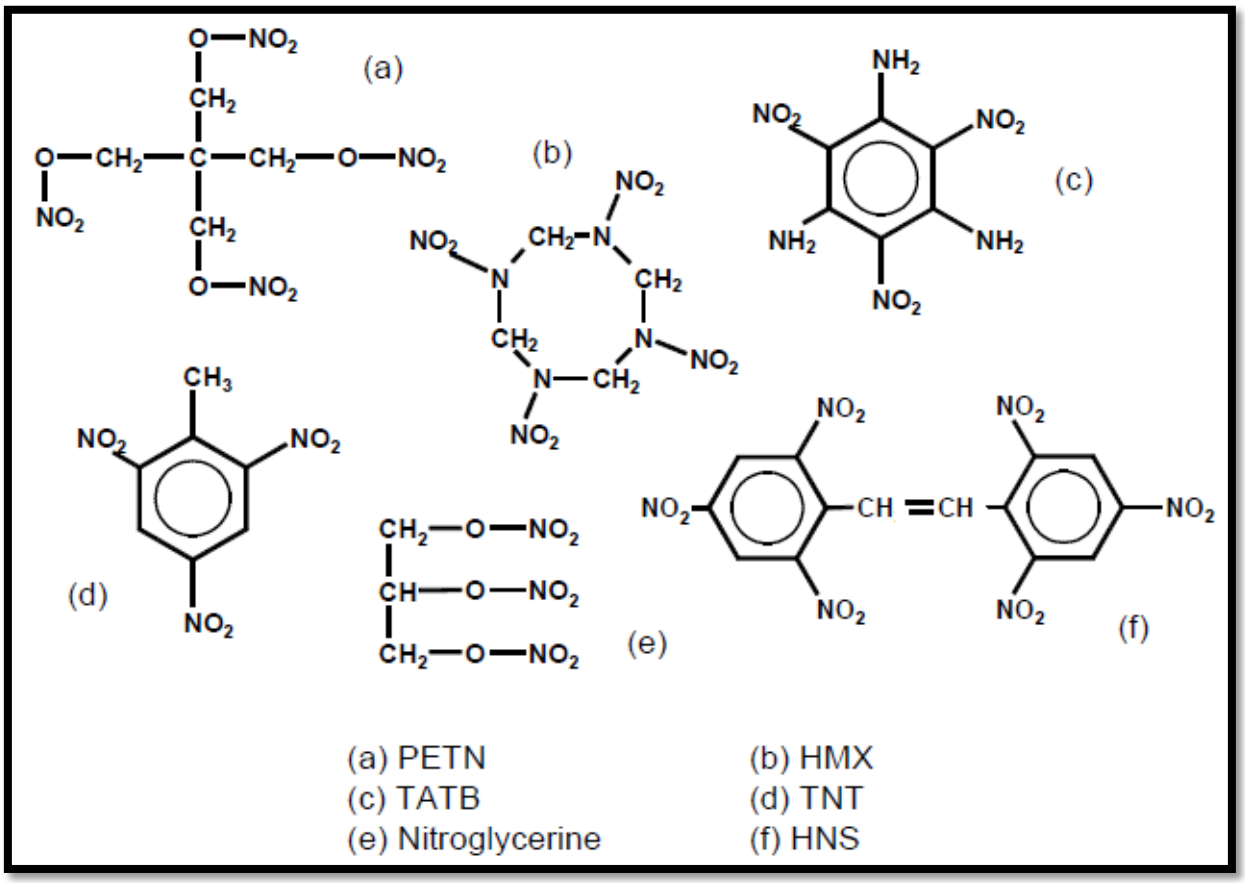


Figura 145. Ejemplos de familias de compuestos orgánicos usados actualmente como explosivos secundarios, sintetizados usando unidades de proceso químico y operaciones unitarias conexas a ellos. Arte tomado de (BREF, 2006)

Los explosivos secundarios tienen aplicaciones militares e industriales. La producción se lleva a cabo en compañías privadas en muchos países. En España la producción se realizaba en una compañía nacional y privadas hasta el 2004 (ahora todas son privadas), en Francia se elaboran en una compañía nacional (BREF, 2006).

Los detalles de producción y los precios se consideran información reservada y es difícil obtener información. En España y Portugal se producen cerca de 95,000 toneladas por año de explosivos de uso civil (orgánicos e inorgánicos, incluyendo mezclas y agentes detonantes), de los cuales aproximadamente 9000 toneladas son compuestos orgánicos producidos por la industria química (BREF, 2006).

Las disposiciones legales, de seguridad laboral e impacto ambiental para esta industria son características y aunque varían en cada país en todos los casos son particularmente estrictas dada la naturaleza de los materiales y sus posibles aplicaciones (MMAGE, 2006).

En la manufactura de explosivos, los principales contaminantes generados con los NOx y SOx (como se vio en el proceso químico de nitración y posterior concentración y recuperación de ácidos). En la manufactura del Trinitrotolueno (TNT) se general trinitrometano (TNM) como subproducto y COVs de emisiones fugitivas al usar solventes. Muchos desechos que contienen explosivos y materiales de empaque contaminados por ellos se eliminan mediante una combustión abierta, generando principalmente NOx y partículas. La USEPA ha desarrollado factores de emisión de contaminantes de la quema abierta de TNT, los cuales se presentan en el siguiente recuadro.

Recuadro 77. Emisión de contaminantes a la atmósfera, generados durante la quema abierta del TNT. Con información de (USEPA, 1983b)

Explosivo	Partículas	NOx	CO	COVs (no metánicos)
TNT	180.0	150.0	56.0	1.1

Nota: La USEPA califica esta información como factores de emisión, aunque advierte que fueron obtenidos mediante simulaciones de laboratorio con cantidades muy pequeñas, tratando de emular las condiciones de una combustión abierta mayor, dado que no es posible replicar las condiciones reales, su uso debe de ser con discreción.
Nota 2: Las unidades son en lb de contaminante por tonelada de TNT quemado.

Manufactura de TNT

Se sintetiza por lotes o en continuo partiendo del tolueno, ácido nítrico y sulfúrico como materias primas (el H_2SO_4 se puede considerar un insumo), siguiendo básicamente la misma secuencia en ambos casos. La figura siguiente muestra el proceso completo.

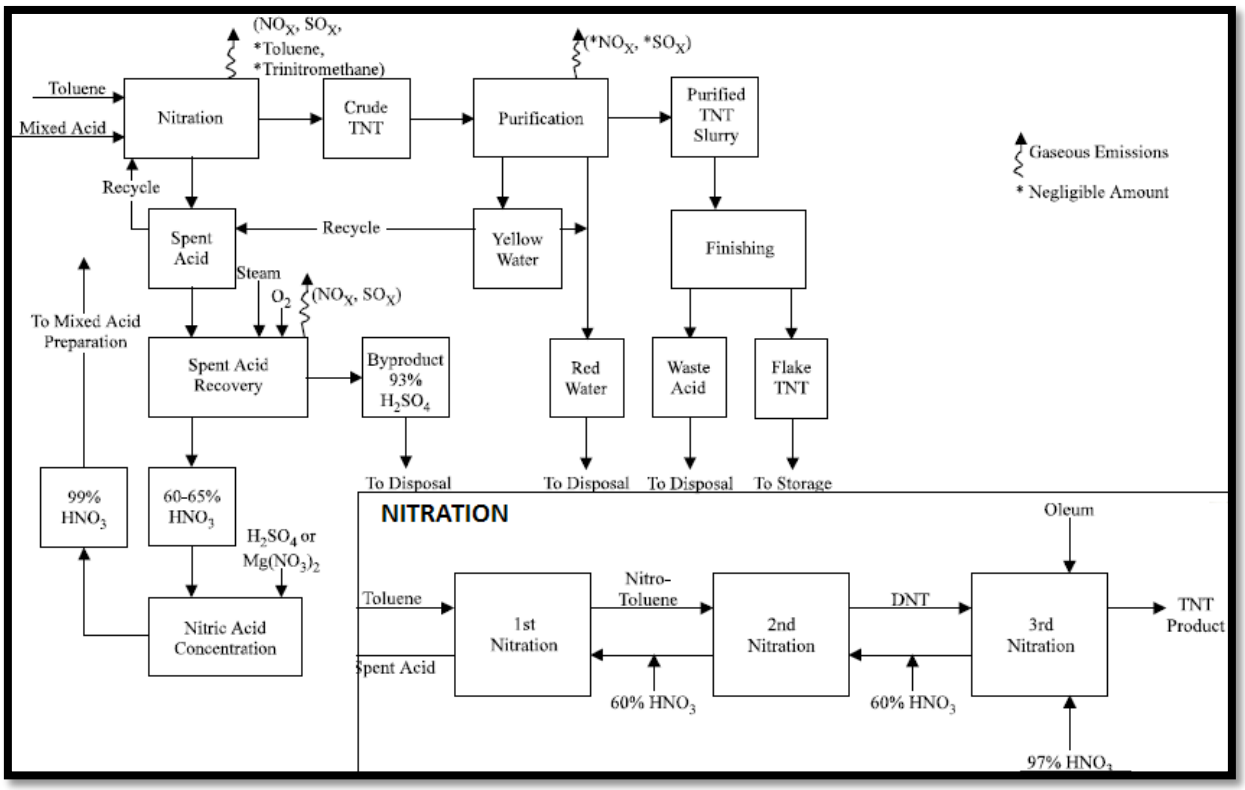


Figura 146. Proceso de síntesis y manufactura de TNT (continuo o por lotes), partiendo del tolueno mediante 3 procesos de nitración sucesiva usando HNO_3 y óleum (H_2SO_4 con SO_3 disuelto). Arte modificado de (USEPA, 1983b)

La manufactura de TNT se realiza mediante la nitración sucesiva del tolueno en una serie de 3 reactores. La corriente con la mezcla de ácidos fluye a contracorriente respecto al flujo de la que contiene los compuestos orgánicos. El tolueno el ácido gastado reforzado con solución de HNO_3 al 60% se alimenta al primer reactor. La mezcla reaccionante que sale de éste se alimenta al segundo, donde sigue reaccionando para dar productos dinitrados mediante la adición de la corriente de ácido proveniente del 3er reactor, reforzada con HNO_3 adicional. EL producto del segundo reactor, consistente en una serie de isómeros de dinitro tolueno (DNT) se envía al tercer reactor en donde el DNT se trata con HNO_3 y óleum (solución de SO3 en H_2SO_4) frescos. El TNT crudo consiste principalmente en el 2,4,6 trinitrotolueno y posteriormente es lavado para eliminar el ácido libre, las aguas de desecho de esta etapa, conocidas como “aguas amarillas” se reciclan a las etapas iniciales de nitración (USEPA, 1983b).

El TNT lavado es neutralizado con Na_2CO_3 y tratado con una solución de 16% de Na_2SO_3 conocida como “sellite” para remover isómeros no deseados. El agua de desecho de este lavado con sellite se conoce como “aguas rojas”, ésta se puede colectar y vender o se concentra en una lechada y se incinera. Finalmente los cristales de TNT se funden y se envían a una serie de secadores con aire caliente, donde la mayor parte del agua se evapora. El producto deshidratado se solidifica y

las hojuelas de TNT se empacan para enviarse a un área de carga o almacenamiento (USEPA, 1983b).

Manufactura de nitrocelulosa (NC)

Se prepara comúnmente en un proceso por lotes aunque actualmente ya existen procesos continuos. La pulpa de celulosa proveniente del algodón y en ocasiones de otras fuentes se purifica mediante ebullición y blanqueado, la pulpa purificada y seca se mezcla con ácidos nítrico y sulfúrico en reactores de inmersión. Después de la nitración, la NC cruda se centrifuga para remover la mayor parte de los ácidos que no reaccionaron, una vez terminado el centrifugado, el producto se somete a una serie de lavados y tratamientos de ebullición para purificarlo.

Impacto ambiental de la manufactura de TNT y de la NC

En la manufactura de explosivos, las emisiones de contaminantes van de acuerdo al proceso, su eficiencia, condiciones de operación, itinerario de producción (campañas cortas, largas, paros frecuentes, cambios de producto, etc.). Además de los sistemas de control de emisiones existentes. La USEPA tiene en su documento AP42 sección 6.3 “Explosives” información sobre emisiones de contaminantes propios de este subsector (particularmente del TNT y la nitrocelulosa). Que se muestran a continuación (USEPA, 1983b):

Recuadro 78. Contaminantes emitidos a la atmósfera generados durante el proceso de producción de TNT por lotes. Con información de

Proceso u operación.	**Partículas**	**Óxidos de azufre (SO2)**	**Óxidos d nitrógeno (NO2)**	**Niebla ácida nítrica (100% HNO_3)**	**Niebla ácida sulfúrica (100% $H2SO_4$)**
Reactor					
Recuperación de vapores	--	--	3 a 19 (12.5)	0.15 a 0.95 (0.5)	--
Recuperación de ácidos	--	--	0.5 a 68 (27.5)	0.005 a 137 (46)	--
Concentradores de HNO_3	--	--	8 a 36 (18.5)	--	0.15 a 13.5 (4.5)
Concentradores de H_2SO_4					
Precipitador electrostático (salida)	--	2 a 20 (7)	1 a 40 (20)	--	0.5 a 94 (32.5)
Precipitador electrostático con lavador	--	Despreciable	1 a 40 (20) (no afectados por el lavador)	--	2 a 3 (2.5)
Incinerador de aguas rojas					
Sin control	0.015 a 63 (12.5)	0.025 a 1.75 (1)	0.75 a 90 (13)	--	--
Con lavador húmedo	0.5	0.025 a 1.75 (1)	2.5	--	--
Salida (generación) de	--	0.005 a 88 (29.5)	--	--	0.3 a 8 (3)

Proceso u operación.	Partículas	Óxidos de azufre (SO2)	Óxidos d nitrógeno (NO2)	Niebla ácida nítrica (100% HNO_3)	Niebla ácida sulfúrica (100% $H2SO_4$)
solución purificadora de Na_2SO_3					

Nota: De los reactores de nitración se puede generar (y emitir) TNM t tolueno en cantidades muy pequeñas. La emisión de otros COVs puede provenir del sistema de manejo y recuperación de solventes (como emisiones fugitivas).
Nota 2: Los incineradores de aguas rojas eficientes se usa el valor mínimo y para aquellos poco eficientes el máximo

Recuadro 79. Contaminantes emitidos a la atmósfera, generados durante el proceso de producción de TNT continuo. Con información de (USEPA, 1983b)

Proceso u operación.	Partículas	Óxidos de azufre (SO2)	Óxidos de nitrógeno (NO2)	Niebla ácida nítrica (100% HNO_3)	Niebla ácida sulfúrica (100% $H2SO_4$)
Reactor					
Recuperación de vapores	--	--	3.35 a 5 (4)	0.15 a 0.95 (0.5)	--
Recuperación de ácidos	--	--	0.5 a 2.25 (1.5)	0.005 a 0.015 (0.01)	--
Tratamiento de desechos					
Incinerador de aguas rojas	0.015 a 0.25 (0.13)	0.025 a 0.22 (0.12)	3 a 4.2 (3.5)	--	--

Nota: De los reactores de nitración se puede generar (y emitir) TNM t tolueno en cantidades muy pequeñas. La emisión de otros COVs puede provenir del sistema de manejo y recuperación de solventes (como emisiones fugitivas).
Nota 2: Los incineradores de aguas rojas eficientes se usa el valor mínimo y para aquellos poco eficientes el máximo

Recuadro 80. Contaminantes emitidos a la atmósfera, generados durante el proceso de producción de nitrocelulosa. Con información de (USEPA, 1983b)

Proceso u operación.	Partículas	Óxidos de azufre (SO2)	Óxidos de nitrógeno (NO2)	Niebla ácida nítrica (100% HNO_3)	Niebla ácida sulfúrica (100% $H2SO_4$)
Reactores[1]	--	0.04 a 1 (0.7)	1.85 a 17 (7)	0.25 a 18 (9.5)	--
Concentrador de HNO_3	--	--	5 a 9 (7)	0.25 a 18 (9.5)	--
Concentrador de H_2SO_4	--	0.2 a 67 (34)	--	--	0.3
Tubos de ebullición	--	--	1	--	--

Nota 1. Para productos con bajo contenido de nitrógeno (12%), se usan los valores altos. Para productos con contenidos mayores se usa el valor menor

MODIFICADORES DE TENSIÓN SUPERFICIAL

Las sustancias que disueltas en un líquido, generalmente agua, disminuyen la tensión superficial o interfacial (algunos agentes la aumentan), también se conocen como tensoactivos o surfactantes. En su estructura química poseen al menos un gripo polar con afinidad por sustancias de este tipo (como el agua) y otro no polar afines a compuestos orgánicos no polares. El grupo no polar usualmente es una cadena de carbonos lineal, obtenida generalmente de aceites naturales (coco, girasol

etc.) o derivado del petróleo. El grupo polar son grupos funcionales específicos como el sulfato, carboxilato etc (MMAGE, 2006).

Los tensoactivos producidos en instalaciones de química orgánica fina son para aplicaciones más específicas, se producen por medio de los procesos, operaciones y técnicas descritas y en cantidades mucho menores a los tensoactivos de gran volumen de producción (como el tripolifosfato de sodio). Los fabrican empresas químicas y algunas petroquímicas como "especialidades" por lo que se consideran dentro del sector de química orgánica fina desde este punto de vista (MMAGE, 2006).

En las soluciones acuosas los tensoactivos cubren la superficie del líquido y micelas en el seno de éste. Las micelas son agregados de miles de moléculas y/o iones, formados al orientarse los grupos hidrófobos hacia adentro y los grupos hidrófilos hacia afuera, si es el caso, también lo pueden hacer a la inversa, dependiendo de cuál es la fase continua y cual la dispersa. El efecto visible de este fenómeno es que disminuyen la tensión superficial de la fase líquida en la que están (generalmente la acuosa) lo que permite formar suspensiones y emulsiones que son de especial interés en investigación y muchos procesos industriales y mineros (MMAGE, 2006).

Los tensoactivos son componentes de productos como detergentes, cosméticos, aditivos para textiles y en empresas metalúrgicas. Según su estructura química se clasifican en 4 grupos principales que son (MMAGE, 2006):

- **Aniónicos.** son aquellos que cuando están en disolución acuosa se disocian en un ion con carga negativa que es el que posee las propiedades tensoactivas y otro ion con carga positiva. Algunos de los tensoactivos aniónicos mas importantes producidos por esta industria son el dodecilbenceno lineal sulfonado y sus sales, los alcoholes grasos simples, etoxilados, sulfatados y neutralizados con una gran variedad de sales, tanto orgánicas como inorgánicas,
- **Catiónicos.** Son los que en disolución acuosa se disocian en un catión con propiedades tensoactivas y un anión. Los más importantes industrialmente son los ésteres de aminas cuaternarias alifáticas lineales (alcanos) y las sales de amonio cuaternarias,
- **Anfóteros.** Son aquellos que pueden comportarse como catiónicos o aniónicos según el pH. Los que tienen mayor relevancia industrial son las alquilbetaínas y las alquilamidobetaínas entre otros,
- **No iónicos.** Son aquellos que no producen iones en disolución acuosa, pero, a pesar de contener una cadena de carbonos, son solubles en agua por la presencia de diversos grupos funcionales polares. En algunos casos, no se define un grupo hidrófilo e hidrófobo ya que sus propiedades dependen del balance de grupos funcionales presentes y/en la estructura de la molécula. Los más importantes en la industria son los alcoholes etoxilados, ésteres etoxilados, copolímeros de óxido de etileno y propileno entre otros (MMAGE, 2006).

Dado que los productos que los contienen se usan en una gran variedad de industrias, además de los de consumo final, el desarrollo de este sector está vinculado al de otros como el de lubricantes, polímeros y resinas, cosméticos, fármacos, pinturas, aditivos para minería y extracción de petróleo, metalurgia entre otros. El consumo de este tipo de tensoactivos en la Unión Europea es de aproximadamente 1,696 toneladas por año de los cuales 908 son aniónicos, 626 no iónicos, 115 catiónicos y 47 anfóteros (MMAGE, 2006).

COLORANTES Y PIGMENTOS ORGÁNICOS

Estos compuestos se clasifican según su estructura química y/o su modo de aplicación. Los más importantes en la industria actual son los azo, antraquinona, sulfuro, indigoides, trifenilmetanos y ftalocianinas. La siguiente figura muestra los principales agentes de color (cromóforos).

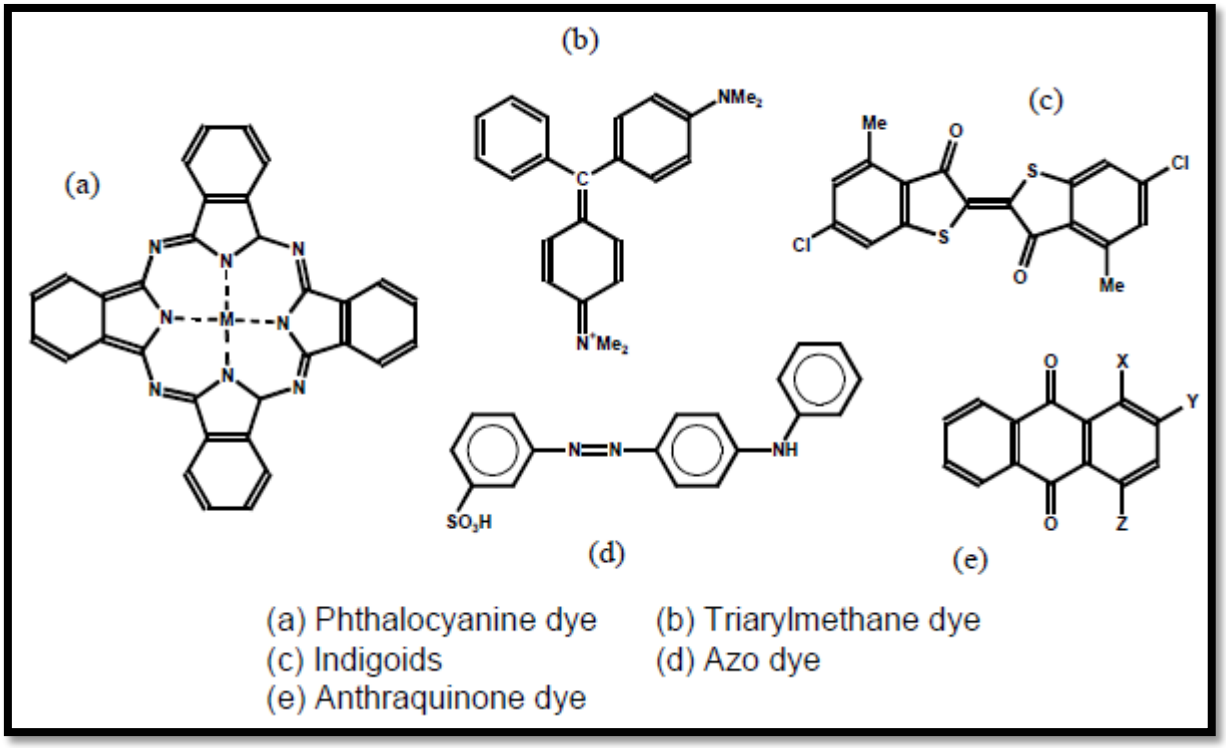


Figura 147. Ejemplos de familias de compuestos orgánicos usados actualmente como cromóforos, sintetizados usando unidades de proceso químico y operaciones unitarias conexas a ellos. Arte tomado de (BREF, 2006)

Según su forma de aplicación o uso se clasifican en:

Recuadro 81. Principales tipos de compuestos usados como pigmentos en la industria actual. Con información de (MMAGE, 2006)

Método de aplicación o tipo de colorante	**Sustrato preferido o aplicación típica**	**Familias químicas usadas**	**Solubilidad en agua**
colorantes reactivos	Algodón	Azo, azo metalizados, ftalocianias,	solubles

Método de aplicación o tipo de colorante	Sustrato preferido o aplicación típica	Familias químicas usadas	Solubilidad en agua
		antraquinonas	
colorantes dispersos	Poliésteres, fotografía electrónica	No iónicos	Insolubles
colorantes directos	Algodón, celulosa regenerada (rayón, viscosa)	Aniópnicos, poli(azo)	Solubles
colorantes de tina	Celulosa	Antraquinonas. Índigos	Insolubles. Solubles en leuco sales
colorantes de azufre	Algodón	Sulfuros	Solubles
Colorantes catiónicos o básicos	Papel, poliacrilonitrilo, poliéster	Trifenilmetano	Solubles
Colorantes ácidos	Nylon, lana, seda, piel, papel, tintas de inyección		Solubles
Colorantes disolventes	Plásticos, gasolina, aceites, ceras	Azo, antraquinona	Insolubles

Colorantes

Son sustancias que tienen un color intenso y que al dispersarse (disolviéndose) en otros materiales o cuando se hacen reaccionar destruyendo su estructura cristalina lo proporcionan al sustrato. Las principales aplicaciones son en la industria textil, curtidos de cuero, papel, plásticos, alimentaria entre otros (MMAGE, 2006).

La mayoría fue descubierta en los años 1880. Con la llegada de las fibras sintéticas como el nylon, poliéster y poliacrilonitrilo entre los años 1930 y 1950 se hizo necesario el desarrollo de nuevos componentes. Los colorantes reactivos aparecieron en 1954 e impactaron significativamente al mercado y la industria. Durante las dos décadas siguientes se hizo un gran esfuerzo de investigación y desarrollo y actualmente se siguen haciendo esfuerzos importantes para desarrollar compuestos ecológicamente más amigables y con una efectividad similar. De manera paralela, se han realizado esfuerzos importantes para el tratamiento de aguas de desecho que los contienen (MMAGE, 2006).

También se busca sustituir a cromogénos débiles, como las antraquinonas, por los fuertes como los azo heterocíclicos. La investigación en aplicaciones de alta tecnología ha cobrado mucho interés en los últimos años, especialmente la electrónica y la impresión sin impacto (MMAGE, 2006).

Pigmentos

Son sustancias colorantes insolubles en el medio en que se aplican. Los pigmentos se dispersan en diferentes materiales dando color, opacidad, brillo, protección (contra la corrosión por ejemplo) en forma de agregados o cristales no solubles. Están formados por cadenas alifáticas de carbonos y/o por anillos aromáticos. Algunos incorporan metales en su estructura que ayudan a estabilizar y dar propiedades

específicas a la molécula. Se usan ampliamente en pinturas, plásticos, hule, textiles, tintas de imprenta entre otros (MMAGE, 2006).

Durante el teñido, el pigmento se aplica en estado sólido al medio. Las propiedades químicas y físicas como el tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula, área específica, forma cristalina entre otras son de vital importancia para la aplicación del producto que los lleva (MMAGE, 2006).

Algunos pigmentos y colorantes orgánicos tienen la misma estructura básica, modificándose solo por la presencia o ausencia de grupos funcionales que dan o reducen la solubilidad y/o formando sales y/o complejos metálicos. Aproximadamente el 50% de estas sustancias se usan en tintas de impresión, el 25% en pinturas y recubrimientos, el 20% en plásticos y el 5% restante en la industria textil, artículos de oficina, lápices de colores, maderas, cosméticos y papel (MMAGE, 2006).

El crecimiento de esta industria va de la mano con el de las industrias en donde se aplican los colorantes y pigmentos, principalmente la textil. Las dos fibras (textiles) más importantes son el algodón y el poliéster. Por lo que los fabricantes de colorantes se concentran en productos adecuados para estas dos fibras. La producción de colorantes y pigmentos para el año de 1990 se estima en 1 millón de toneladas. El incremento de uso de otras aplicaciones, como la impresión de chorro de tinta ha empezado a impactar en los últimos años aunque los volúmenes de uso son todavía relativamente pequeños aunque en valor (dinero) hay mayor igualdad (MMAGE, 2006).

La producción de colorantes y pigmentos en el mundo se estima en 750,000 toneladas por año, de éstas Europa genera cerca del 40%. Además de Europa, los Estados Unidos de América y Asia Pacifico (China, Japón, Taiwán e India principalmente) constituyen las regiones en donde se produce la gran mayoría de estos compuestos (BREF, 2006).

Por razones económicas principalmente, las empresas químicas productoras de colorantes se han unido y reorganizado a escala mundial, actualmente, las principales empresas o uniones de divisiones de colorantes y pigmentos de compañías químicas que los sintetizan son DyStar (Alemana, unión de Bayer, Hoechst, BASF y la división de textiles de Zeneca), Ciba (Suiza, unión de Ciba y Geigy), Clariant (Suiza unión de Sandoz y la división de especialidades químicas de Hoechst), Yorkshire (Británica Americana unión de Crompton y Knowles) entre otras (BREF, 2006).

La producción de colorantes y pigmentos está sujeta a una serie de regulaciones de seguridad laboral y protección ambiental considerables dado el tipo de propiedades de las materias primas, procesos y productos obtenidos. Algunas regulaciones son especificas para cierto tipo de compuestos/productos específicos en algunos países o regiones (como los colorantes azoicos) (MMAGE, 2006).

Los abrillantadores ópticos son una especie particular de pigmentos y colorantes que se detallan en la sección siguiente del presente documento. La información sobre sus usos y mercado no se tiene por separado (BREF, 2006), (MMAGE, 2006).

AGENTES FLUORESCENTES BLANQUEADORES

También conocidos como abrillantadores ópticos, son compuestos orgánicos incoloros o con un color muy tenue que aplicados a un sustrato o en una solución, absorben la luz UV (longitudes de onda de 300 a 430nm) para luego emitir esa energía como luz fluorescente azul (entre 400 y 500nm de longitud de onda). En productos como el papel, sirven para compensar la luz amarillenta de sustratos como el papel, plástico o tejidos diversos (expuestos a la luz del sol) (MMAGE, 2006).

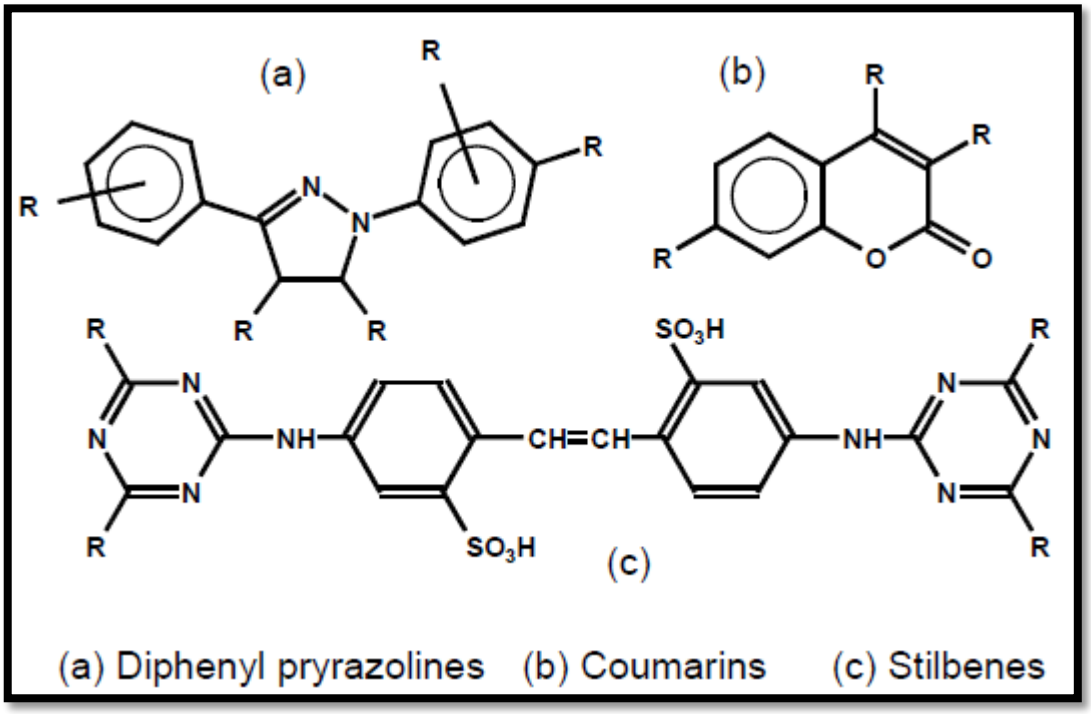


Figura 148. Ejemplos de familias de compuestos orgánicos usados actualmente como abrillantadores ópticos, sintetizados usando unidades de proceso químico y operaciones unitarias conexas a ellos. Arte tomado de (BREF, 2006)

No se tiene información específica del mercado de estos compuestos ya que está incluido en el de pigmentos y colorantes.

PESTICIDAS

Los pesticidas son compuestos o mezclas de ellos que se desarrollaron para prevenir, destruir, repeler o mitigar las plagas que afectan a vegetales benéficos para el ser humano (cereales, hortalizas, legumbres, frutos etc.). Las plagas son organismos vivos no deseados y/o que causan daños a las cosechas. La figura

siguiente muestra algunos ejemplos de compuestos usados pesticidas producidos por la industria química actual.

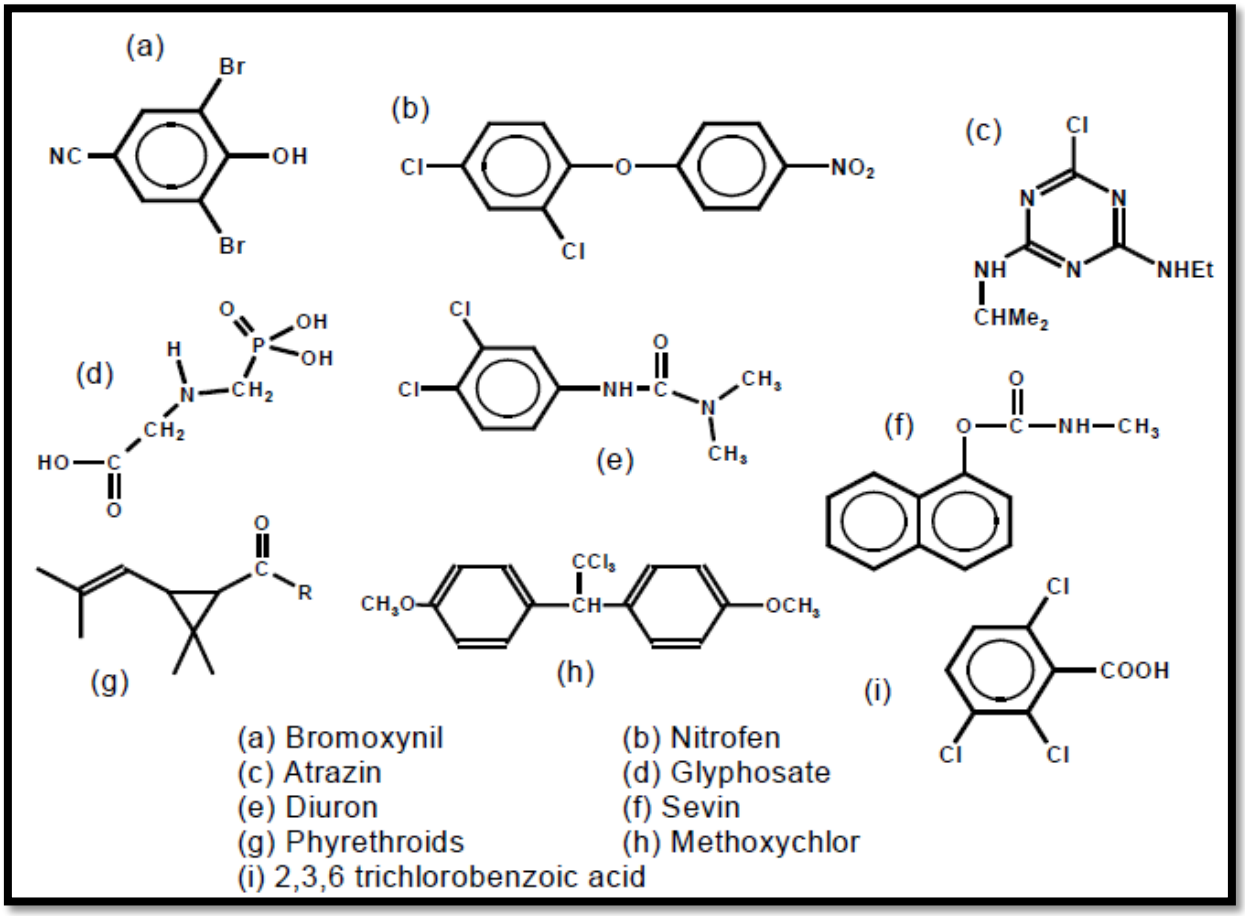


Figura 149. Ejemplos de familias de compuestos orgánicos usados actualmente como pesticidas, sintetizados usando unidades de proceso químico y operaciones unitarias conexas a ellos. Arte tomado de (BREF, 2006)

Según el tipo de plaga que combaten los pesticidas, reciben diferentes nombres más específicos como insecticidas (insectos), acaricidas (ácaros), fungicidas (hongos), herbicidas (malas hierbas), microbicidas (baterías y virus principalmente), molusquicidas (gasterópodos), nematocidas (nematodos parásitos de plantas), rodenticidas (roedores) (MMAGE, 2006).

En esta industria, existen dos grupos de actividades claramente diferenciados que son:

- El de síntesis de las sustancias activas, que corresponde propiamente a los procesos, actividades conexas y técnicas descritas en el presente documento,
- El de formulación de producto que consiste en tomar los principios activos y otros insumos para transformarlos en productos finales adecuados y aplicables a las necesidades específicas del consumidor. También se encargan muchas veces de la distribución de los productos.

Las plantas de síntesis de sustancias activas son generalmente multipropósito aunque existen algunos casos de plantas especializadas. La estructura y forma de trabajo es similar a la existente en la industria farmacéutica (MMAGE, 2006).

Modificaciones de proceso

Cuando una empresa quiere implementar una modificación a su proceso productivo, tiene que cumplir con una serie de requisitos legales específicos para cada país. En general, estos incluyen de una u otra forma, una descripción detallada de las materias primas a utilizar y de las etapas de proceso a seguir. Si la modificación resulta en un cambio en la especificación técnica del producto, por lo general se necesitan de estudios más detallados (BREF, 2006).

En el mundo en general, cada producto base necesita pasar por una serie de pruebas de muchos tipos (salud, impacto ambiental, efectividad, residuos generados, tratamiento de éstos, estudios comparativos etc.) antes de destinarse al mercado con el objeto de desarrollar productos lo más adecuados posibles, tomando en cuenta todas las variables importantes. Las regulaciones locales e internacionales cada vez son más exigentes en el aspecto ambiental, tanto en la producción como en la aplicación de estos productos, por ello, las plantas de síntesis y de formulación (en ocasiones integradas), cuentan con sistemas de prevención y mitigación de contaminantes para lidiar con las corrientes de desecho generadas por la reacción química y con el uso de solventes y/o productos activos (como los ya descritos) (MMAGE, 2006).

La continúa invocación, factores económicos, ambientales y un mercado exigente son otros motores de cambio en esta industria. Las leyes y regulaciones aplicables, entre ellas la de manejo de sustancias de alto riesgo, necesitan también actualizarse continuamente. Algunos pesticidas son contaminantes orgánicos persistentes e incluso han sido prohibidos algunos de los más nocivos como la aldrina, clordano, clordecona, dieldrina, endrina, heptaclor, HCB, mirex, toxafeno, DDT, HCH y lindano (MMAGE, 2006).

En los últimos 15 años, estos productos han tenido un mercado volátil, afectado por las condiciones económicas y políticas globales. Esto ha favorecido la consolidación de empresas productoras. Algunos de los cambios más importantes en este sentido son la unión de Zeneca con Novartis para formar Syngenta, la compra de Cyanamid por BASF y la de Aventis por Bayer. Actualmente hay 6 compañías transnacionales que dominan el mercado de estos productos, 3 de ellas son de origen europeo (Syngenta, BASF y Bayer) y las otras 3 son americanas (Monsanto, Dow y DuPont). El mayor mercado de consumo en el mundo es el de Norteamérica seguido por el europeo. En la unión Europea el 40% del mercado son herbicidas, el 37% son fungicidas, el 18% son insecticidas y el 5% restante son de otros tipos (MMAGE, 2006).

FRAGANCIAS, AROMAS Y SABORIZANTES

Estas sustancias son compuestos orgánicos con un aroma fuerte y característico, usualmente agradable. Se usan en perfumes y productos perfumados, así como para dar sabor a alimentos y bebidas. Si un compuesto o producto que lo contiene es una fragancia o un saborizante, muchas veces depende del uso. Los productos naturales se obtienen directamente de las plantas o animales mediante procedimientos físicos. La industria química actual puede obtener compuestos químicamente idénticos a los naturales. Las sustancias artificiales que proporcionan sabor son compuestos que no se han identificado en plantas o animales para consumo humano. Las sustancias naturales con olor, con algunas excepciones, actualmente son los compuestos sintéticos utilizados como saborizantes además de los extraídos de productos naturales (BREF, 2006).

Una sustancia se considera fragancia cuando está hecha para perfumar y por lo tanto se respira. Un aroma es aquella sustancia que se usa en alimentos o fármacos, para ser ingerida aunque proporciona un olor, generalmente atractivo al producto (MMAGE, 2006).

Las principales sustancias usadas como fragancias y/o saborizantes naturales son los alcoholes, aldehídos, ésteres y lactonas. Los productos sintéticos son en la mayoría de los casos, idénticos químicamente a los naturales. La figura siguiente muestra algunos ejemplos clásicos.

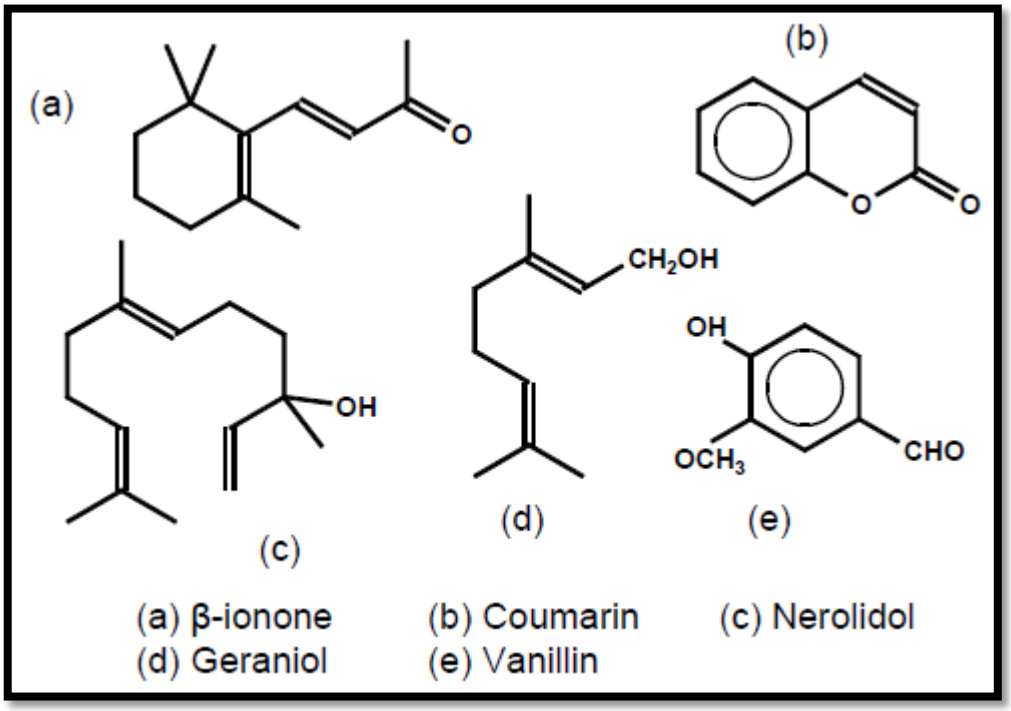


Figura 150. Ejemplos de familias de compuestos orgánicos usados como fragancias y saborizantes. Las moléculas extraídas de fuentes naturales como plantas y animales son en muchos casos idénticas a las sintetizadas en la industria química. Arte tomado de (BREF, 2006)

Al igual que otros subsectores de la industria química, en el presente existen instalaciones de síntesis de los compuestos principales (fragancias, aromas, saborizantes) y aquellas que hacen la formulación de los productos finales que se venden al consumidor (Ullmann, 2001j).

Los procesos de síntesis química de estos compuestos incluyen una gran variedad de procesos químicos, técnicas y operaciones conexas que general un impacto ambiental considerable, por lo que continuamente se buscan tecnologías alternativas de producción (MMAGE, 2006).

La composición de un aroma en particular es información reservada por los fabricantes. La composición general de uno se puede saber mediante técnicas de análisis químico, sin embargo, la presencia de pequeñas cantidades de ciertas sustancias que le dan el "carácter" y particularidad al producto generalmente son muy difíciles de identificar y más aun de cuantificar. Puesto que esta industria tiene que ver con la subjetividad de la percepción humana, se pueden tener configuraciones de un aroma a partir de sustancias diferentes (MMAGE, 2006).

Legalmente, este subsector es otro que enfrenta regulaciones locales e internacionales cada vez más estrictas, tanto en las especificaciones de producto, como en las ambientales. Dependiendo de la aplicación final de la sustancia, se tienen una serie de normas y reglamentos particulares, ya que estas sustancias se usan en perfumes, cosméticos, alimentos para ganado, humanos y fármacos (BREF, 2006).

RETARDANTES DE FLAMA

Los materiales de flama retardada son aquellos que son tratados o modificados químicamente para que tengan una ignición más lenta, que ésta no sea posible (en algunos casos) o que si llegan a incendiarse, que la flama se expanda más lentamente en caso de un incendio mayor aunque en este escenario el objeto acabara por quemarse (BREF, 2006).

Los retardantes de flama son por lo general compuestos bromados. El HBr formado a partir de su descomposición es muy efectivo en la desactivación de los radicales libres encontrados en la fase de gases o vapores. La formación de nuevos radicales libres también se reduce y menos calor se genera, por lo que el proceso completo de combustión se hace más lento o incluso se detiene (Ullmann, 2001j).

Los compuestos clorados también funcionan de la misma manera. En la práctica, los compuestos bromados son el doble de efectivos que los clorados, es decir, se requiere el doble de un compuesto clorado respecto a uno similar bromado para dar el mismo efecto. Este efecto guarda relación con la tasa de ambas masas atómicas, Br/Cl=79.9/35.45=2.25 La figura siguiente da algunos ejemplos de moléculas usadas como retardantes de flama (Ullmann, 2001j).

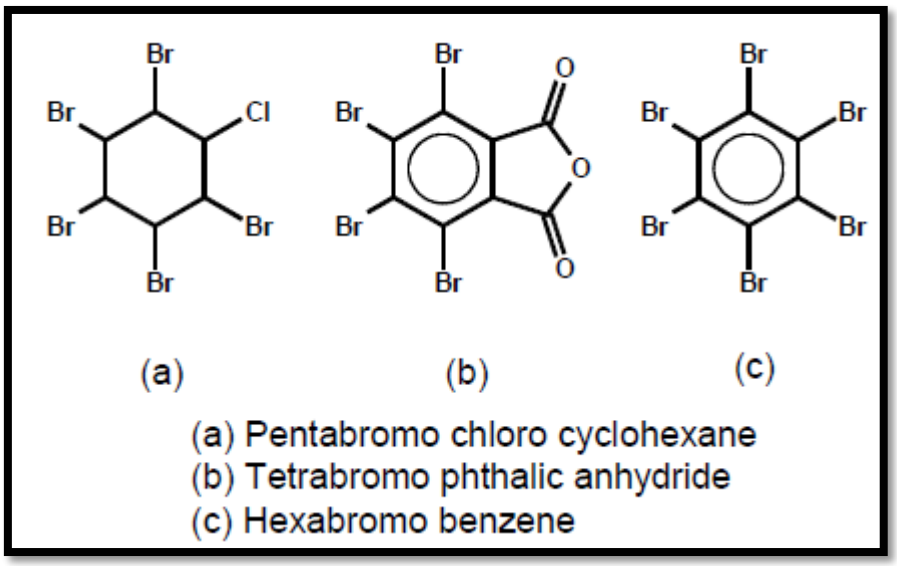


Figura 151. Ejemplos de compuestos orgánicos usados actualmente como retardantes de flama, sintetizados usando unidades de proceso químico y operaciones unitarias conexas a ellos. Arte tomado de (BREF, 2006)

En el año 2001 el mercado de retardantes de flama bromados fue de 864 millones de Euros y 774,000 toneladas, el 25% de éste correspondió a los Estados Unidos de América, el 20% a Japón, el 18% a Europa occidental y el 37% al resto de Asia (BREF, 2006).

Respecto a los tipos de restaurantes de flama existentes, el 40% del mercado son compuestos bromados, el 24% son organofosforados, el 13% son óxidos de antimonio, el 11% son de alúmina trihidratada, el 5% son compuestos clorados y el 7% de otros tipos (BREF, 2006).

Algunos retardantes de flama (como los bromados) son contaminantes orgánicos persistentes y por lo tanto actualmente están sujetos a un fuerte legislación local e internacional. Disposiciones internacionales como el Convenio de Estocolmo buscan la reducción y eliminación progresiva de algunos de ellos. Algunos como el hexabromobifenilo están explícitamente prohibidos y se buscan substitutos para sus diferentes aplicaciones (MMAGE, 2006).

PLASTIFICANTES

Un plastificante es una sustancia que se incorpora a otros materiales (usualmente polímeros) para aumentar la flexibilidad, elasticidad y facilidad de éstos. También reduce la viscosidad del producto fundido, la temperatura de transición de segundo orden y/o el módulo de elasticidad de ellos. Los plastificantes son compuestos orgánicos, inertes con bajas presiones de vapor, predominantemente ésteres y reaccionan físicamente con los polímeros de muy alto meso molecular, formando una unidad física homogénea, ya sea por disolución, adición o algún otro mecanismo. Actualmente existen más de 300 plastificantes manufacturados por la industria química, de los cuales al menos 100 son de importancia comercial. La siguiente figura muestra algunos de los más usados (BREF, 2006).

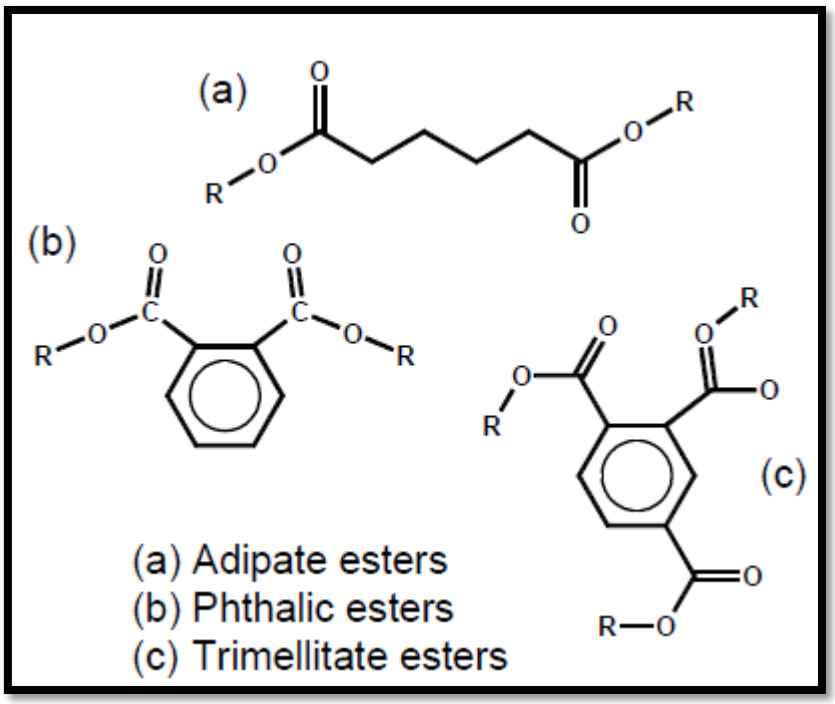


Figura 152. Ejemplos de compuestos orgánicos usados actualmente plastificantes de polímeros, sintetizados usando unidades de proceso químico y operaciones unitarias conexas a ellos. Arte tomado de (BREF, 2006)

El mercado de estos compuestos para el año de 1989 era de 969,000ton con un crecimiento del 3% anual. La familia o tipo de plastificantes más empleados en esa época y actualmente (más del 85% del mercado) son los ésteres de anhídrido ftálico con alcoholes de 8 a 10 carbonos debido a los bajos costos y disponibilidad de materias primas. El resto del mercado se reparte entre los ésteres del anhídrido ftálico con otros alcoholes, ftalatos especiales, adipatos, trimelitatos entre otros. (MMAGE, 2006).

OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS DE GRAN VOLUMEN DE PRODUCCIÓN

En la industria química actual, se utilizan una serie de compuestos orgánicos de gran volumen de producción que sirven como materias primas e insumos en la elaboración de una gran cantidad de productos. Algunos de los más importantes se exponen en este documento. Aunque para la USEPA se consideran como parte del sector químico, también es posible que se manufacturen en complejos petroquímicos.

Otros procesos de síntesis como los de negro de humo y alquilos de plomo son considerados por la USEPA como parte del sector químico orgánico, sin embargo se colocaron en la guía del sector de petróleo y petroquímica porque en México se producen en ese sector. (Los alquilos de plomo ya no se usan ni sintetizan en México).

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ÁCIDO ADÍPICO

El ácido adípico ($COOH(CH_2)_4COOH$) es un sólido cristalino usado principalmente en la manufactura de Nylon 66 (una poliamida), es producido principalmente por grandes compañías químicas (en USA son 3 con 4 plantas en total).

La síntesis de este compuesto generalmente parte del ciclohexano aunque también se puede partir del fenol. Partiendo del ciclohexano se utilizan dos procesos químicos principales (dos reacciones). La primera consiste en la oxidación del ciclohexano para producir ciclohexanona y ciclohexanol. Mezcla que en inglés se denomina “KA” (Ketone-alcohol o cetona-alcohol) la cual es convertida en ácido adípico mediante la oxidación con ácido nítrico en la segunda etapa. Después de estos dos procesos químicos, con sus correspondientes operaciones conexas, los cristales de ácido adípico son separados de la fase acuosa (agua con restos de ácido nítrico). El producto es secado y enfriado antes de ser empacado y embarcado (o almacenado). El ácido nítrico remanente se recicla al segundo reactor. Las siguientes figuras resumen el proceso brevemente descrito.

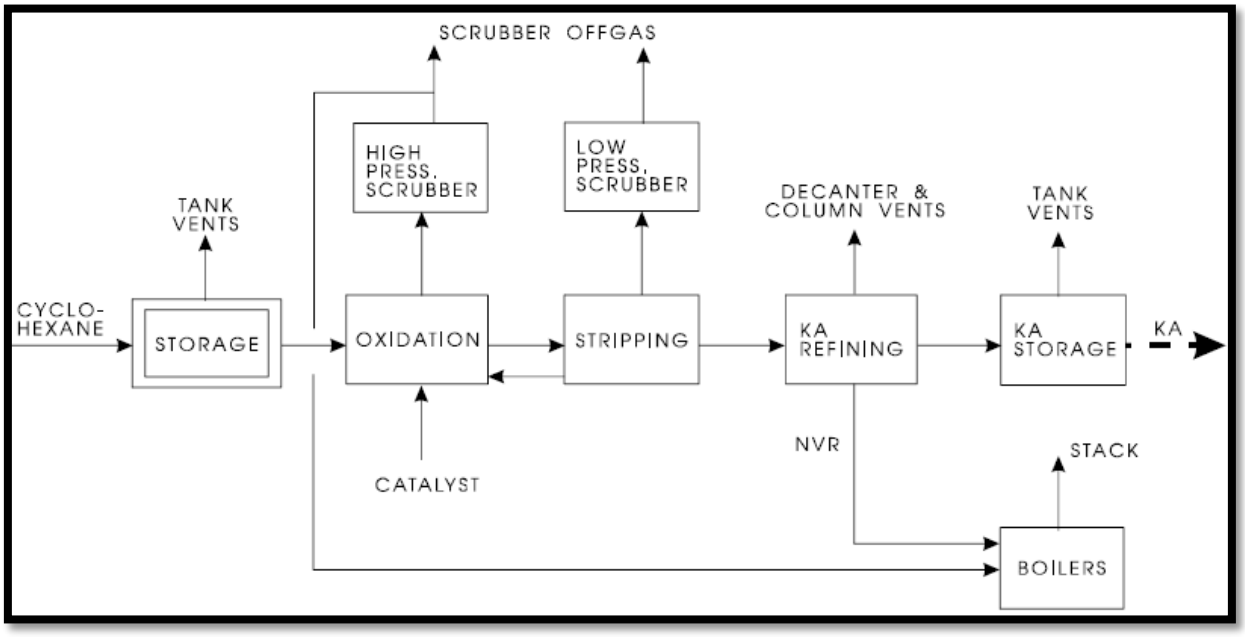


Figura 153. Proceso de producción de ácido adípico partiendo del ciclohexano, en esta primera etapa se lleva a cabo la oxidación del ciclohexano para formar la mezcla de cetona-alcohol la cual se laca, purifica y almacena antes de pasar a etapa de formación del producto final. Arte tomado de (USEPA, 1994)

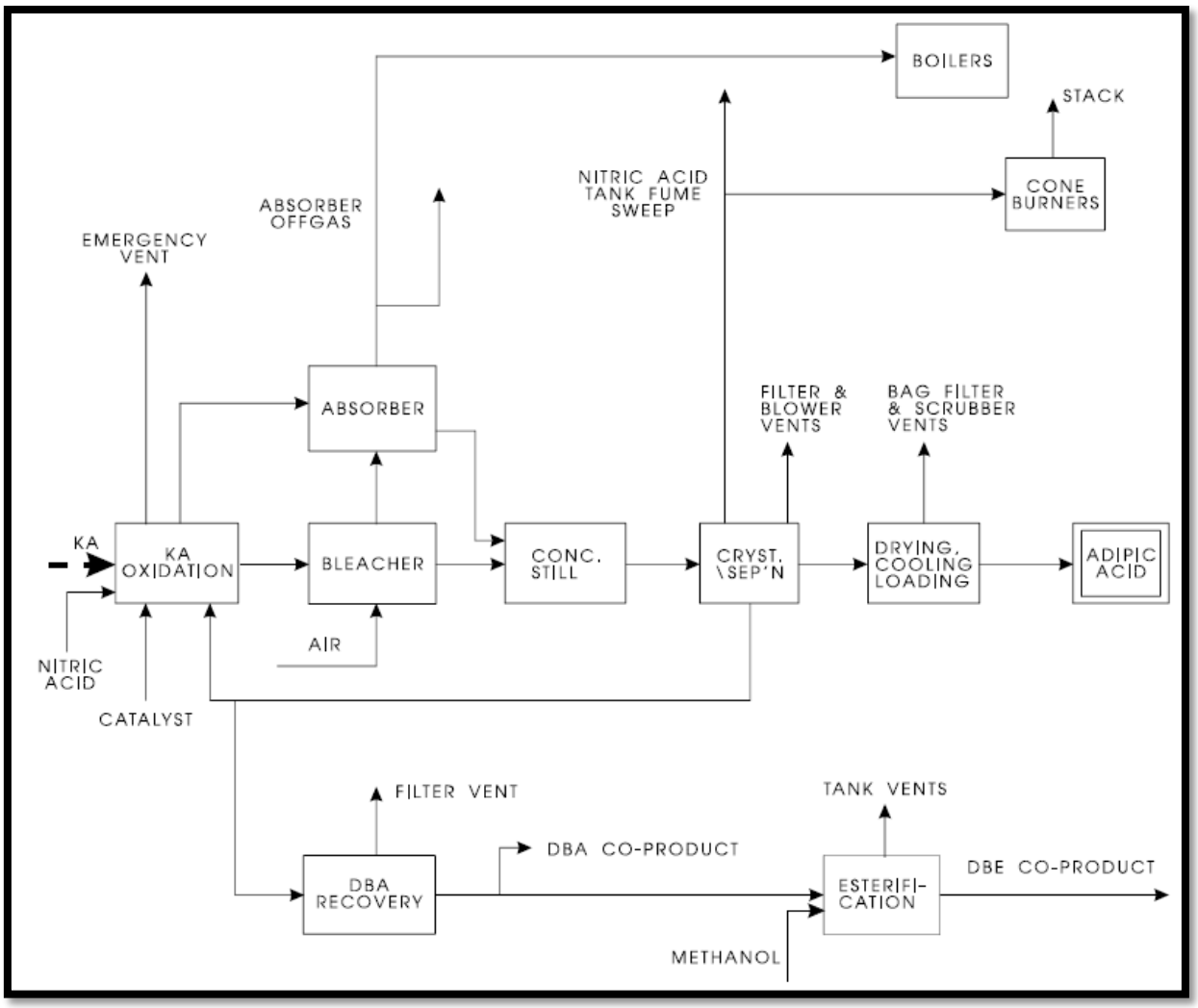


Figura 154. Proceso de producción de ácido adípico partiendo del ciclohexano, en esta segunda etapa se lleva a cabo la oxidación de la mezcla “KA” con ácido nítrico para formar el ácido adípico el cual se purifica, seca y empaca posteriormente. Arte tomado de (USEPA, 1994)

Para llevar a cabo la oxidación del ciclohexano se utilizan catalizadores metálicos por lo regular, los cuales incluyen pequeñas cantidades de Co, Cr y/o Cu a presiones y temperaturas moderadas. A un reactor de columna multietapas o a una serie de reactores continuos agitados, se alimenta aire, el catalizador, ciclohexano y en algunos casos, pequeñas cantidades de benceno para obtener una mezcla de productos, subproductos y reactivos dada la baja conversión de la reacción, lo que hace necesario un sistema efectivo de separación (normalmente por destilación), recuperación y reciclaje de reactivos (USEPA, 1994).

La conversión de los intermediarios (ciclohexanol y ciclohexanona) para obtener ácido adípico usa los mismos principios y tecnología desarrollada originalmente por DuPont hacia inicios de la década de 1940, que incluye la oxidación con ácido nítrico al 45 a 55% en presencia de catalizadores de cobre y vanadio, obteniendo una alta

conversión. La reacción es exotérmica y puede dispararse (auto catalizarse) si se exceden los 150ºC. El control de ésta se hace mediante el uso de grandes cantidades de ácido nítrico. Los óxidos de nitrógeno son removidos mediante un sistema de blanqueo con aire. El agua se elimina por destilación al vacío y el ácido adípico formado se separa de la mezcla ácida mediante cristalización. Para una purificación posterior, necesaria para el producto grado polímero (que es el principal uso) se adiciona una etapa de re cristalización (USEPA, 1994).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ÁCIDO ADÍPICO

Las principales emisiones a la atmósfera generadas en la síntesis del ácido adípico son COVs y CO de la primera reacción y de la segunda NOx. De las etapas de enfriamiento, secado, almacenamiento y carga se generan partículas. También se generan gases de combustión de equipos como calentadores y evaporadores y COVs por el manejo y almacenamiento de hidrocarburos, incluyendo las emisiones fugitivas de éstos y de las líneas de combustibles para equipos de combustión.

De la columna de destilación se genera una corriente de desecho (purga de lodos) que contiene hidrocarburos, metales pesados, residuos de catalizadores la cual por lo general se usa como combustible en calentadores. La combustión de los lodos de purga o residuo no volátil de la destilación contiene metales pesados como Cr y Co además de otros productos típicos. De los tanques de almacenamiento de este residuo se emiten vapores de ácido capróico, valérico, butírico y succínico. Los gases lavados del primer reactor de oxidación también pueden ser incinerados junto con el residuo no volátil antes descrito (USEPA, 1994).

De la unidad de recuperación de ciclohexano se emiten vapores de ciclohexanona, ciclohexanol y hexanol entre otros orgánicos. Si se usa solución de NaOH como etapa final en la purificación de la mezcla “KA”, la corriente de desecho líquida se incinera o se vende como subproducto recuperado.

La oxidación con ácido nítrico de la mezcla “KA” genera dos corrientes, una líquida y otra gaseosa. La primera contiene agua, ácido nítrico y ácido adípico, así como cantidades importantes de NOx, la cual se somete a recuperación actualmente. Los NOx son separados de la corriente principal mediante una columna de blanqueo usando aire. La segunda contiene NOx, CO_2, CO y DBA. El efluente gaseoso de la columna de blanqueo y la última mencionada se llevan a una torre de absorción para recuperar la mayor parte de los NOx; este proceso no reduce la concentración de N_2O de forma importante, por lo que, la corriente de salida del absorbedor y los vapores de los tanques de almacenamiento de las soluciones muy concentradas de ácido nítrico se controlan mediante un reductor térmico o una etapa adicional de absorción, siendo la última la opción más económica (USEPA, 1994).

Para controlar la emisión de partículas de etapas de enfriamiento, secado, almacenamiento y carga se usan filtros de sacos de bolsas. Las emisiones de ácido nítrico se generan en los sistemas de soplado y/o centrifugas y/o filtros usados para recuperar los cristales de ácido adípico del efluente del segundo reactor. Si se

adiciona cloro a las torres de enfriamiento, prácticamente todo se emite a la atmósfera; si se recuperan los ácidos dibásicos (DBA) de la solución de ácido nítrico y se convierte en esteres dibásicos (DBE) usando metanol, habrá emisiones de este último también (USEPA, 1994).

Para cuantificar las emisiones de los principales contaminantes producidos durante la manufactura de ácido adípico la USEPA proporciona la siguiente información.

Recuadro 82. Emisiones de contaminantes a la atmósfera de la síntesis de ácido adípico (etapa de oxidación del ciclohexano para generar la mezcla "KA") con información de (USEPA, 2010b)

	COVs no metánicos	**CO**	**CO2**	**CH4**
Lavador de alta presión	7.0	25	14	0.08
Lavador de baja presión	1.4	9.0	3.7	0.05

Nota: todas las emisiones son en kg de contaminantes por Mg de ácido adípico.
Nota 2: La USEPA considera la información proporcionada como factores de emisión tipo "D".
Nota 3: Los COVs no metánicos pueden incluir etano, etileno, propano, butano, pentano y ciclohexano en concentraciones diferentes.

Recuadro 83. Emisiones de contaminantes a la atmósfera de la síntesis de ácido adípico (etapa de oxidación de la mezcla "KA" para generar ácido adípico) (USEPA, 2010b)

	COVs no metánicos	**CO**	**CO2**	**N2O**	**NOx**	**Partículas**
Reactor de oxidación	0.28	0.25	60	290	7.0	NA
Vapores del ciclo de HNO_3	0.007	0.14	2.6	1.3	0.81	NA
Refinación del ácido adípico[3]	0.3	0	NA	NA	0.3	0.1[4]
Enfriamiento, secado y almacenamiento del ácido adípico	0	0	NA	NA	0	0.4[4]

Nota 1: todas las emisiones son en kg de contaminantes por Mg de ácido adípico.
Nota 2: La USEPA considera la información proporcionada como factores de emisión tipo "D".
Nota 3: La refinación del ácido adípico incluye operaciones de enfriamiento, cristalización y centrifugado
Nota 4: Son después del filtro de casa de bolsas, no se tiene información sobre su eficiencia

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ANHÍDRIDO FTÁLICO

El anhídrido ftálico (Phtalic anhidride o "PAN") es uno de los compuestos orgánicos de importancia en la industria de los plásticos ya que sirve de materia para elaborar plastificantes entre otros productos. La USEPA informa estima que la producción de este compuesto para el año de 1985 fue de 2,200 millones de toneladas, 50% de esta producción fue destinada para hacer plastificantes, 25% para resinas de alquilo, 20% para resinas de poliéster y 5% para otros usos. Este producto es sintetizado en complejos petroquímicos o químicos (USEPA, 1983c).

Industrialmente se produce mediante la oxidación catalítica del orto xileno o naftaleno. Dado que el naftaleno es una materia prima de alto valor y se obtiene

menos producto por unidad de masa (1kg de PAN por cada kg de o-xileno vs 0.97kg de PAN por cada kg de naftaleno usado) se prefiere el uso del o-xileno con miras a sustituir completamente el proceso que parte del naftaleno (si es que no ha sucedido ya). El proceso descrito a nivel de las etapas y equipos usados, es muy similar para ambas materias primas, con excepción de las reacciones químicas ocurridas y la configuración del reactor (USEPA, 1983c).

En la síntesis de PAN usando o-xileno como materia prima, se filtra aire y se precalienta para comprimirlo y mezclarlo con el o-xileno vaporizado, la mezcla se alimenta a reactores tubulares de lecho fijo que contienen el catalizador a base de V_2O_5 y operan a 340 a 385ºC. Pequeñas cantidades de SO_2 se adicionan para mantener la actividad del catalizador. La reacción es exotérmica y la energía producida es removida mediante un baño de sal fundida que circula alrededor de los tubos del reactor y que posteriormente sirve para generar vapor. Si se usa naftaleno, el proceso es similar, en el reactor opera también a 340 a 385ºC y tiene tubos de enfriamiento (con agua) localizados en la cama del catalizador para remover el calor liberado y general vapor (USEPA, 1983c).

El efluente del reactor consiste en vapores de PAN, catalizador erosionado, varios subproductos de reacción y gases inertes. El catalizador se remueve mediante filtrado y es regresado al reactor. Las principales reacciones químicas ocurridas en ambos casos (USEPA, 1983c).

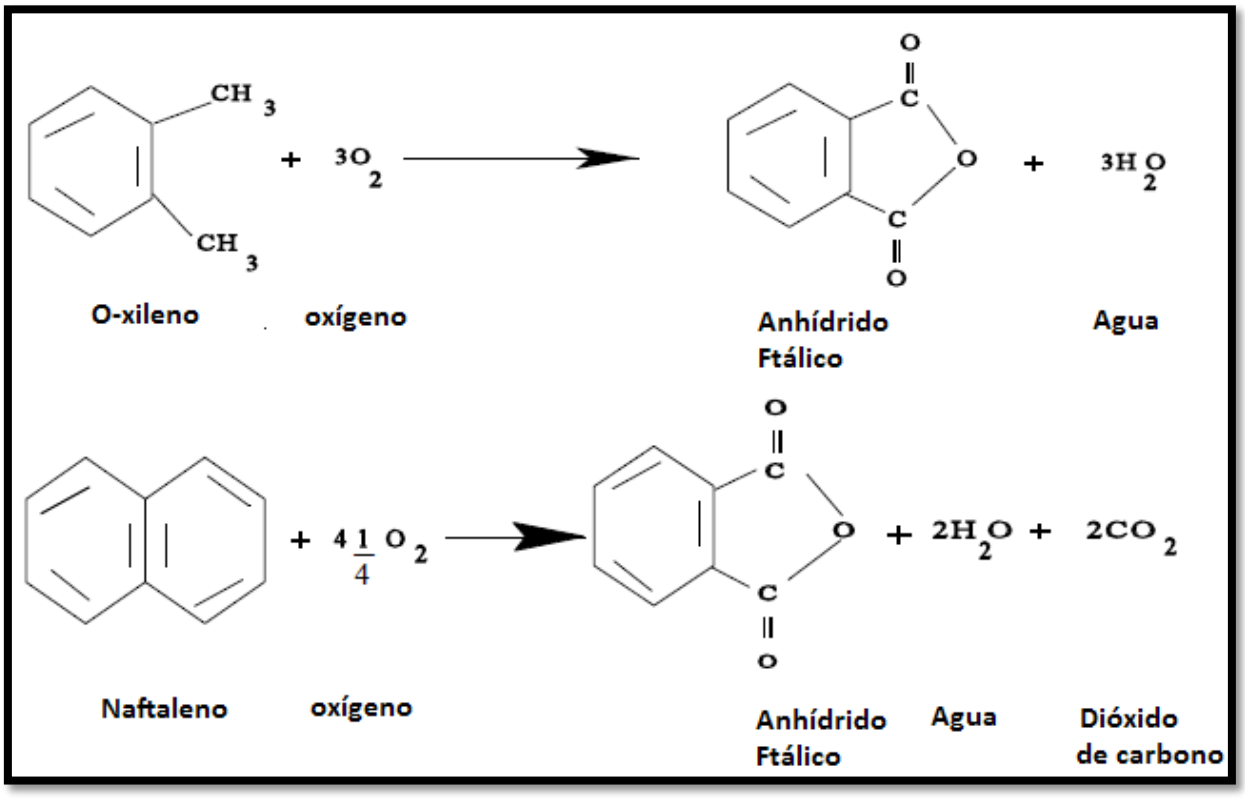


Figura 155. Principales procesos químicos (reacciones) de síntesis de anhídrido ftálico, partiendo del orto xileno y del naftaleno. Arte modificado de (USEPA, 1983c)

El efluente del reactor, conteniendo el PAN y otros subproductos y el exceso de oxígeno se envía a una serie de condensadores donde el PAN se enfría y cristaliza. Los condensadores son calentados y enfriados de forma alterna, permitiendo que los cristales de PAN se formen y fundan (USEPA, 1983c).

El líquido formado (producto) se lleva a una sección de pretratamiento donde el ácido ftálico contenido se deshidrata para formar más anhídrido. El agua, ácido maléico y benzoico presentes se evaporan parcialmente. El líquido restante se envía a una torre de destilación al vacío para producir el PAN con una pureza del 99.8% en peso. El producto se almacena, embarca como líquido o como sólido (en cuyo caso necesita secarse y formar las hojuelas para luego empacarse). Los tanques de retención del PAN líquido se mantienen a 150ºC y protegidos con una atmósfera de nitrógeno para evitar la entrada de oxígeno que puede causar un incendio o de vapor de agua que puede causar la hidrólisis formando ácido ftálico. Del proceso también se obtiene una corriente de ácido maléico con valor. Las figuras siguientes muestran los esquemas de procesos a partir de o-xileno y naftaleno para producir anhídrido ftálico, descritos anteriormente (USEPA, 1983c).

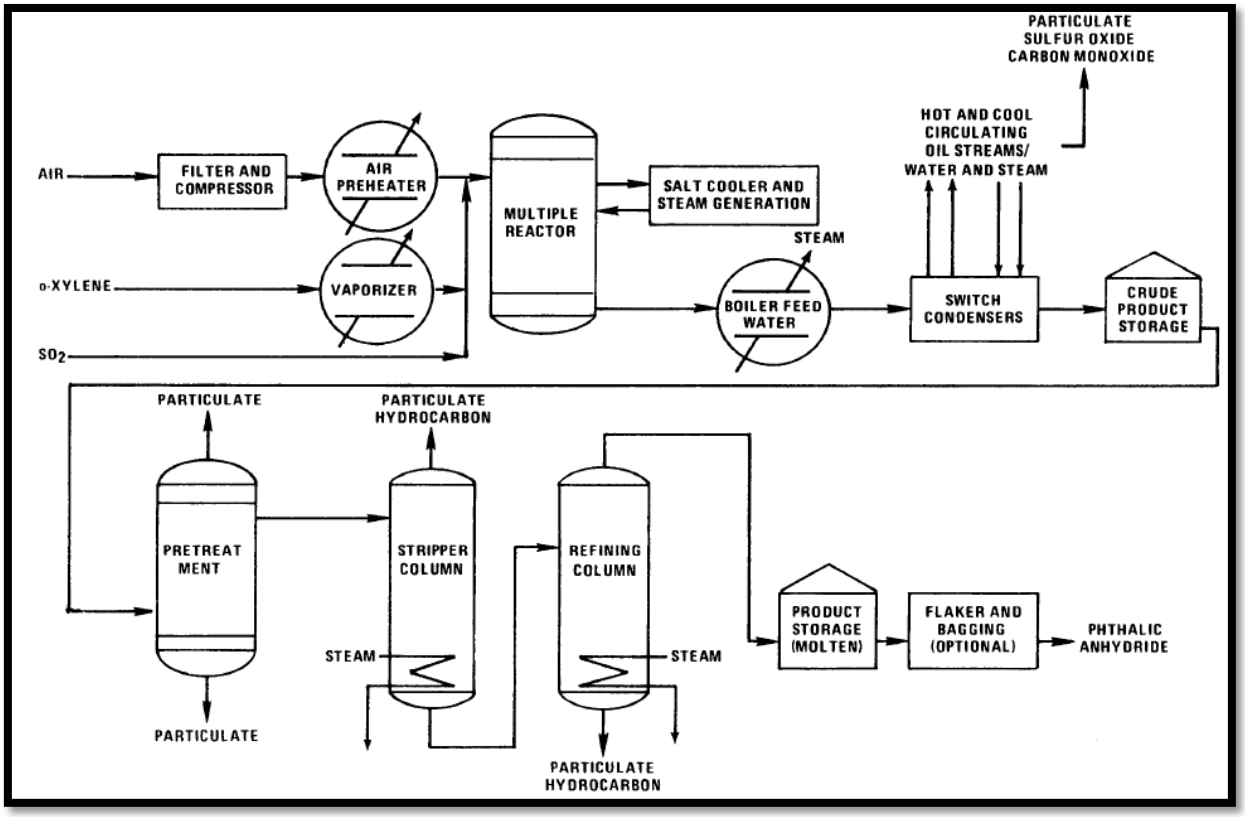


Figura 156. Principales procesos químicos (reacciones) de síntesis de anhídrido ftálico y operaciones conexas, partiendo del orto xileno. Arte tomado de (USEPA, 1983c)

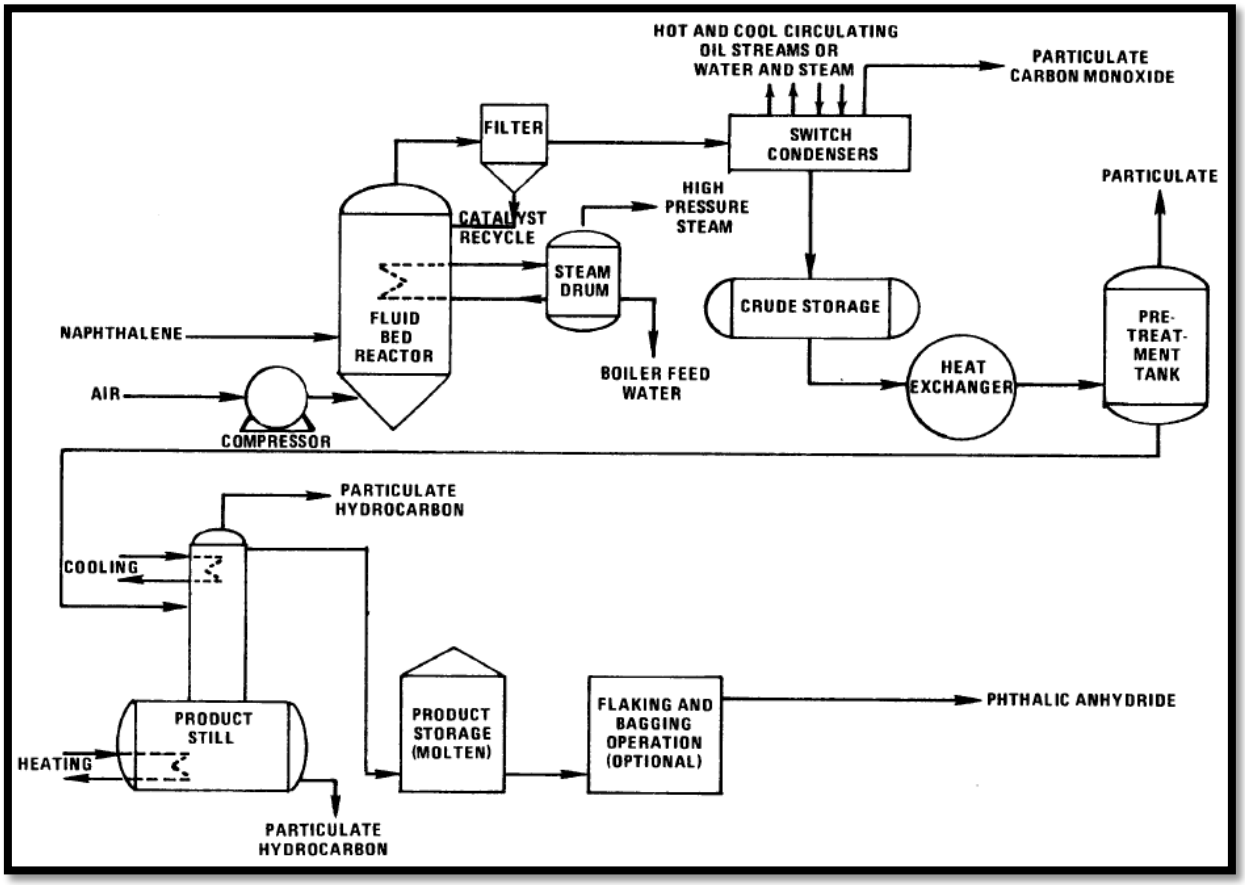


Figura 157. Principales procesos químicos (reacciones) de síntesis de anhídrido ftálico y operaciones conexas, partiendo del naftaleno. Arte tomado de (USEPA, 1983c)

Para obtener ácido fumárico se adiciona un reactor de isomerización que trabaja con el ácido maléico recupeado y un catalizador con base de tiourea, el efluente se envía a una centrifuga para retirar el exceso de agua y luego a un cristalizador, el sólido obtenido se seca.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DEL ANHÍDRIDO FTÁLICO

La mayor fuente de emisiones (a la atmósfera) es la corriente gaseosa del reactor que se ventea por el condensador. Partículas sólidas suspendidas, SOx (de la producción basada en orto xileno) y CO son los componentes principales, siendo más de la mitad de este último. El sistema de control más eficiente (96%) es la combinación de un lavador con agua y un oxidador térmico. El oxidador térmico destruye cerca del 95% de los restos de hidrocarburos para el caso de la producción basada en o-xileno y cerca del 80% de la basada en el naftaleno. Los oxidadores térmicos con recuperación de energía (producción de vapor) muestran las mismas

eficiencias. Los lavadores tienen una eficiencia del 99% colectando partículas pero son prácticamente inefectivos reduciendo las emisiones de CO. En el proceso basado en el naftaleno se usan ciclones para controlar la emisión de polvos del catalizador con una eficiencia del 90 a 98% (USEPA, 1983c).

Las emisiones del pre tratamiento y destilación, compuestas de partículas e hidrocarburos, son controladas con un lavador con agua y/o con un incinerador, que también es utilizado para las corrientes de desecho del condensador (venteo del reactor) (USEPA, 1983c).

El almacenamiento del producto en fase líquida genera pequeñas cantidades de emisiones de gases. Éstos pueden ser enviados a sistemas de recuperación de producto mediante insublimación o enviados al oxidador térmico principal. Las emisiones generadas durante la formación de las hojuelas y el empaque son despreciables y pueden ser controladas mediante un ciclón para recuperación de polvos de producto. Los gases de salida del ciclón contienen todavía una concentración mucho menor. Los siguientes recuadros muestran información proporcionada por la USEPA sobre las emisiones antes mencionadas (USEPA, 1983c).

Recuadro 84. Emisión de contaminantes a la atmósfera, provenientes de distintos puntos del proceso de síntesis del anhídrido ftálico partiendo del orto xileno (USEPA, 1983c)

Etapa	**Partículas**	**SOx**	**COVs no metánicos**	**CO**
Corriente principal de proceso (venteo del condensador del reactor)				
Sin control	69	4.7	0	151
Lavador y oxidador térmico	3	4.7	0	6
Oxidador térmico	4	4.7	0	8
Oxidador térmico con generación de vapor	4	4.7	0	8
Pretratamiento				
Sin control	6.4	0	0	0
Con lavador y oxidador térmico	0.3	0	0	0
Con oxidador térmico	0.4	0	0	0
Destilación				
Sin control	45	0	1.2	
Con lavador y oxidador térmico	2	0	Menos de 0.1	0
Con oxidador térmico	2	0	Menos de 0.1	0

Nota 1: Las unidades kg de contaminantes por Mg de producto
Nota 2: Las emisiones de la destilación contienen anhídrido ftálico, maléico y acido benzoico
Nota 3: Las emisiones de partículas del pre tratamiento son de anhídrido ftálico

Recuadro 85. Emisión de contaminantes a la atmósfera, provenientes de distintos puntos del proceso de síntesis del anhídrido ftálico partiendo del naftaleno (USEPA, 1983c)

Etapa	Partículas	SOx	COVs no metánicos	CO
Corriente principal de proceso (venteo del condensador del reactor)				
Sin control	28	0	0	50
Con oxidador térmico	6	0	0	10
Con lavador	0.3	0	0	50
Pretratamiento				
Sin control	2.5	0	0	0
Con oxidador térmico	0.5	0	0	0
Con lavador	Menos de 0.1	0	0	0
Destilación				
Sin control	19	0	5	0
Oxidador térmico	4	0	1	0
Lavador	0.2	0	Menos de 0.1	0

Nota 1: Las unidades kg de contaminantes por Mg de producto
Nota 2: Las emisiones no controladas de la destilación contienen anhídrido ftálico, maléico y naftaquinona
Nota 3: Las emisiones de polvos sin control de la corriente principal no incluyen los polvos del catalizador, que se controlan con ciclones con una eficiencia del 90 al 98%

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ANHÍDRIDO MALÉICO

El anhídrido maléico es un polvo blanco a temperatura ambiente, es un producto que tiene gran relevancia para la fabricación de diversos plásticos (como poliésteres) y pinturas, el proceso de manufactura (específico) es muy parecido al del anhídrido ftálico, se obtiene por oxidación directa del n-butano en presencia de oxígeno (o aire) y de un catalizador.

Las corrientes de nC4 y oxígeno (o aire), se alimenta al reactor, el efluente de éste se envía a un condensador, en donde se separa una parte del producto y se envía a una torre de destilación, los gases que aún quedan se envían a una torre de lavado con agua que retira de los gases el producto, la corriente de agua con el ácido maléico recuperado se envía también a la torre de destilación y ésta saca por su domo una corriente muy pura de este material (98.5% de pureza), por la parte inferior se obtiene el agua que se recicla a la torre de lavado.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA FABRICACIÓN DE ANHÍDRIDO MALÉICO

La principal fuente de emisiones del proceso de obtención de anhídrido maléico es la corriente del reactor de oxidación, venteada a través del condensador. Los contaminantes que se pueden encontrar ahí son partículas sólidas suspendidas, CO y SOx que proviene de los restos de compuestos de azufre presentes en la alimentación.

También puede haber emisión de COVs provenientes de emisiones fugitivas del sistema d alimentación de materia prima (n-butano).

No se tiene información más específica de este proceso aunque es similar al descrito para la obtención de anhídrido ftálico (hasta cierto punto).

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ÁCIDO TEREFTÁLICO

El ácido tereftálico se utiliza principalmente en la fabricación de poliésteres, especialmente los de grado fibra. El proceso de obtención industrial es mediante la oxidación del para xileno y requiere de una purificación considerable antes de poderse utilizar (al menos para hacer fibras de poliéster), la reacción de síntesis principal es la siguiente.

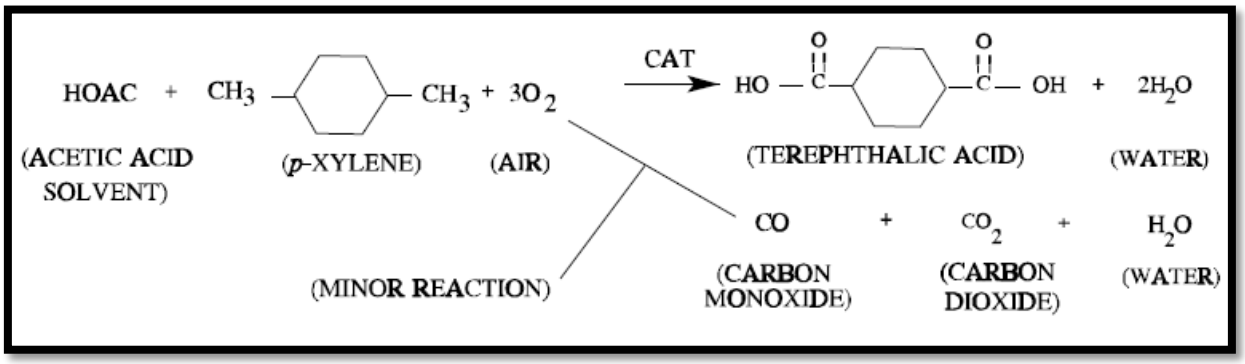


Figura 158. Reacción de síntesis del ácido tereftálico mediante la oxidación del para xileno usando ácido acético como solvente y la reacción paralela más importante que lleva a la formación de CO, CO_2 y agua. Arte tomado de (USEPA, 1995d)

La siguiente figura muestra uno de los procesos de síntesis y manufactura del ácido tereftálico a partir del para xileno más limpios existentes actualmente.

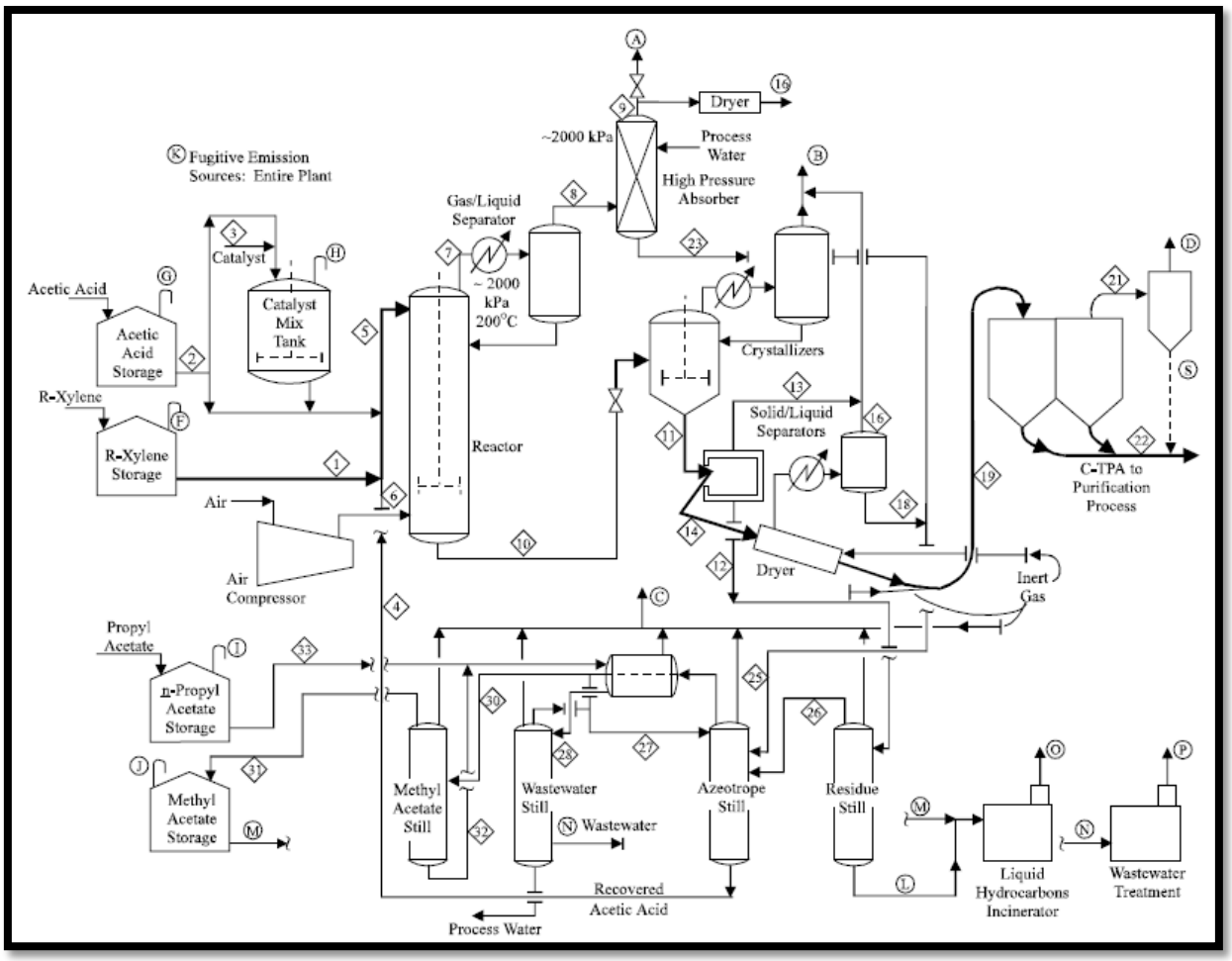


Figura 159. Proceso de manufactura industrial del ácido tereftálico mediante la oxidación del para xileno usando ácido acético como solvente. Arte tomado de (USEPA, 1995d)

Oxidación del p-xileno

El ácido acético (corriente etiquetada como 2 en la figura), el p-xileno (1) y el catalizador (3) que consiste en acetato de cobalto y NaBr, así como el ácido acético recuperado (5) se mezclan y se alimentan al reactor. El aire (6) comprimido a la presión de reacción (alrededor de 2000kPa equivalentes a 290psi) también. La temperatura de operación se mantiene a 200ºC controlando la presión a la cual la mezcla hierve y forma una corriente de vapor que sale del reactor (7) (USEPA, 1995d).

Los gases inertes, exceso de oxígeno, CO, CO_2 y COVs (8), abandonan el separador de gas/líquido y son enviados a un absorbedor de alta presión. La corriente es lavada con agua a bajo presión para que los gases de salida (9) contengan menor concentración de COVs. Parte de la corriente 9 son secados y usados como gas inerte (IG) mientras que el resto se descarga a la atmósfera pasando por el venteo A.

La corriente del fondo del absorbedor se envía a la torre de destilación del azeótropo para recuperar el ácido acético (USEPA, 1995d).

Cristalización y separación

El líquido del reactor que contiene el ácido tereftálico (TPA por sus siglas en inglés) fluye hacia una serie de cristalizadores, donde la presión se libera y el líquido se enfría por vaporización y regreso de los COVs condesados y agua. Las impurezas parcialmente oxidadas son más solubles en el ácido acético y tienen a permanecer en solución, mientras que el TPA cristaliza desde este licor. El gas inerte que fue disuelto y atrapado en el líquido bajo presión se libera y al disminuir la presión y después es venteado a la atmósfera junto con los COVs arrastrados (B). La lechada (11) de los cristalizadores se envía a los separadores sólido/líquido donde el TPA se recupera como una torda húmeda (14). El licor madre (12) obtenido de los separadores sólido/líquido se envía a la sección de destilación mientras que los gases de venteo (13) se descargan a la atmósfera (B) (USEPA, 1995d).

Secado, manejo y almacenamiento

La torta húmeda (14) se envía a los secadores, donde se usa calor y gases inertes (IG) para eliminar lo que queda de ácido acético para dejar al TPA crudo, en forma de cristales (19). Los gases inertes (IG) se usan para llevar al producto hacia los silos de almacenamiento. El gas de transporte (21) se ventea de los silos hacia colectores de bolsas para reducir la carga de partículas de la corriente que luego es descargada hacia la atmósfera (D). Los sólidos (S) de las bolsas del filtro pueden proseguir con la purificación del producto o incinerarse. (USEPA, 1995d)

Los gases inertes calientes carados con COVs provenientes del secado, se enfrían para condensarlos y recuperarlos (18). Los gases inertes fríos (16) se ventean a la atmósfera (B) y el condensado (18) se envía a la torre de destilación de del azeótropo para recuperar el ácido acético (USEPA, 1995d).

Destilación y recuperación del ácido acético

El licor madre (12) proveniente de los separadores sólido/líquido se envía hacia la torre de destilación de residuos, donde el ácido acético, metil acetato y agua se recuperan por la corriente de cabeza o superior (26) y se envía a la torre de destilación del azeótropo para recuperar el ácido acético usando n-propil acetato como agente removedor de agua (destruye el azeotrópo). Los desechos de destilación se retiran por el fondo (USEPA, 1995d).

La fase acuosa (28) que contiene n-propil acetato a saturación y metil acetato, son separados en la columna de destilación de agua de desecho. Parte de la corriente de fondos se usa como agua de proceso para absorción y el resto (N) se envía a la PTAR. La corriente de purga de la fase orgánica (30) se envía a la torre de destilación de acetato de metilo, donde se genera una corriente de acetato de metilo saturada con agua por el domo (31) para usarse como combustible (M) el n-propil

acetato, obtenido de los fondos (32), se regresa a la columna de destilación del azeótropo. Las pérdidas de n-propil acetato se reponen con una corriente fresca de este insumo almacenado (33). Una pequeña cantidad de gas inerte, usado para presurizado, inertizado y purga de instrumentos, se emite a la atmósfera mediante el venteo C (USEPA, 1995d).

Purificación del TPA crudo

La purificación del TPA crudo involucra la hidrogenación de éste usando un catalizador de paladio a 232ºC. El TPA de alta pureza se recristaliza desde una solución acuosa de alta presión que contiene el producto hidrogenado. (Proceso "Mid-Century de oxidación para obtener TPA de alta pureza) (USEPA, 1995d).

El proceso Olin-Mathieson es similar al de Mid-Century, a excepción de que el primero utiliza oxígeno al 95% en lugar de aire como agente oxidante. La etapa final de purificación consiste en la sublimación continua y condensación posterior. El TPA crudo se combina con pequeñas cantidades de hidrógeno y catalizador sólido, disperso en la corriente y transportado a un horno en donde el TPA se vaporiza y las impurezas que se quedan en el horno son destruidas. Una serie de filtros remueven las trazas de catalizador y otras impurezas para que después el TPA puro se condense y transporte a silos de almacenamiento (USEPA, 1995d).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE ÁCIDO TEREFTÁLICO

Una de las características principales que tiene la producción industrial de TPA es la gran variedad de procesos existentes y por lo tanto, de emisiones a la atmosfera que se pueden generar, variando en cantidad y composición de forma significativa de un proceso a otro. El proceso explicado (Mid-Century) es uno de los más limpios y que además está en continua mejora y puede ganar terreno a los otros en el futuro (USEPA, 1995d).

El gas del reactor, venteado por A normalmente contiene nitrógeno (derivado del uso del aire), oxígeno que no reaccionó; p-xileno; ácido acético (solvente), CO, CO_2, metil acetato de la oxidación del p-xileno y ácido acético no recuperado en el absorbedor; y agua. La cantidad de COVs emitidos por el venteo A pueden variar con la presión del absorbedor y la temperatura de los gases de salida. Durante la cristalización del TPA y la separación de los sólidos cristalizados del solvente (por filtración o centrifugación) se liberan COVs y gases inertes. Los gases venteados en este punto mas el TPA emitido en el secador se emiten en el punto B. Existen diferentes métodos pueden afectar la cantidad de gases no condensables y COVs emitidos desde este punto (USEPA, 1995d).

Los gases liberados de la sección de destilación en el venteo C son en cantidades pequeñas ya que originalmente son los que llegan disueltos en la alimentación. Los gases inertes usados en la protección del producto, purga de instrumentos y control; los COVs arrastrados tampoco contribuyen con un volumen grande a la descarga final a la atmósfera en este punto (USEPA, 1995d).

Los gases del venteo de los filtros de bolsas de los silos de producto (D) no contienen agua y una cantidad muy pequeña de TPA. La absorción con carbón para controla los COVs ha sido probada aunque el CO generado no se reduce. Una alternativa es un oxidador térmico que reduce ambos, los COVs y el CO (USEPA, 1995d).

El siguiente recuadro muestra información sobre las emisiones a la atmósfera en diferentes puntos del proceso de producción industrial de ácido tereftálico antes explicado (USEPA, 1995d).

Recuadro 86. Emisiones a la atmósfera sin control para la manufactura del TPA crudo (USEPA, 1995d)

Punto de emisión	**Identificación de la corriente**	**COVs no metánicos**	**CO**
Venteo del reactor	A	15	17
Venteo de operaciones de cristalización, separación y secado	B	1.9	NA
Unidad de destilación	C	1.1	NA
Movimiento de producto	D	1.8	2

Nota: Las unidades están en gramos de contaminante por kg de producto producido
Nota 2: La corriente de gases de movimiento de producto puede contener hasta 0.7g de TPA por kg de producto. Los COVs y CO se deben al uso de gas de salida del reactor usado para transporte.

ELABORACIÓN DE LUBRICANTES

Los lubricantes se conforman por una mezcla de diferentes grados de bases y aditivos especiales, para poderlos producir, se requiere de separar los componentes de la forma adecuada y en menor grado, de transformarlos químicamente para obtener las propiedades deseadas.

Básicamente la secuencia de producción de lubricantes inicia con la destilación atmosférica, que genera gasóleos que pueden servir de fuente de las bases, el residuo atmosférico, y gasóleos y residuos de vacío también son fuente al igual que el desasfaltado.

Una vez que se tiene seleccionado la base “bruta” se lleva a cabo la siguiente secuencia de procesos para purificarla y adecuarla:

1. Extracción de aromáticos, con furfural por ejemplo,
2. Desparafinado, generalmente por cristalización y filtrado en frio con mezclas de solventes como la de MEK/tolueno,
3. Hidrotratamiento que ayuda a eliminar contaminantes y a llevar a cabo procesos de conversión, si éste se aplicó en una etapa anterior a la extracción de aromáticos pudiera no ser necesaria,
4. Hidroproceso de acabado, enfocado más a las reacciones de conversión que a las

de “limpieza”, como la hidrogenación de aromáticos y olefinas, sirve para afinar y mejorar las propiedades del material,
5. Mezcla de aditivos, una vez se tienen las bases listas, se les mezclan los aditivos necesarios para generar un producto que cumpla las especificaciones de producción.

Existen refinerías que, de acuerdo al detalle de sus procesos, aplican el des parafinado después del hidrotratamiento de acabado.

Los procesos involucrados, así como su impacto ambiental, se describen en la guía de petróleo y petroquímica (para refinación). Los aditivos químicos adicionados se sintetizan y manufacturan en procesos explicados en el presente documento de forma general.

TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS SUPERFICIALES

INTRODUCCIÓN Y DESCRIPCIÓN GENERAL

Los tratamientos químicos superficiales consisten en cubrir superficies metálicas o plásticas, utilizando diversos metales como el cadmio, cobre, níquel, estaño, oro, plata plomo o zinc, mediante procesos químicos o electroquímicos (CEPIS, 1997b).

En la industria, los procesos químicos y electroquímicos se aplican sumergiendo la pieza a tratar en “baños” sucesivos que van cumpliendo diferentes objetivos, al final de ellos están los contienen las sustancias a depositar en la superficie, llevando a cabo una reacción química/electroquímica controlada. Al término de cada “baño”, antes de pasar a la etapa siguiente, las piezas son enjuagadas con agua para retirar los residuos que quedan y así, no interferir con las siguientes etapas.

Las piezas metálicas se recubren generalmente con uno o más de los siguientes propósitos (CEPIS, 1997b):

1.- Protección contra la corrosión,
2.- Motivos estéticos,
3.- Incrementar la duración o vida útil de la pieza,
4.- Aumento de la resistencia a la fricción y al rayado,
5.- Mejora de las propiedades eléctricas,
6.- Mejora de las propiedades ópticas,
7.- Crear un sustrato de anclaje para pinturas y estampados,
8.- Mejora la lubricación (CNMA, 2000a),
9.- Cambiar (mejorar) las propiedades magnéticas (CNMA, 2000a).

La industria automotriz, aeronáutica, naval, de electrodomésticos, construcción, sanitaria, eléctrica, electrónica y de muebles son ejemplos de aquellas que demandan productos de este sector (Fundación Natura, 1996), (CNMA, 2000a). En la

siguiente figura se aprecia la secuencia general de actividades realizadas para aplicar este tipo de tratamientos.

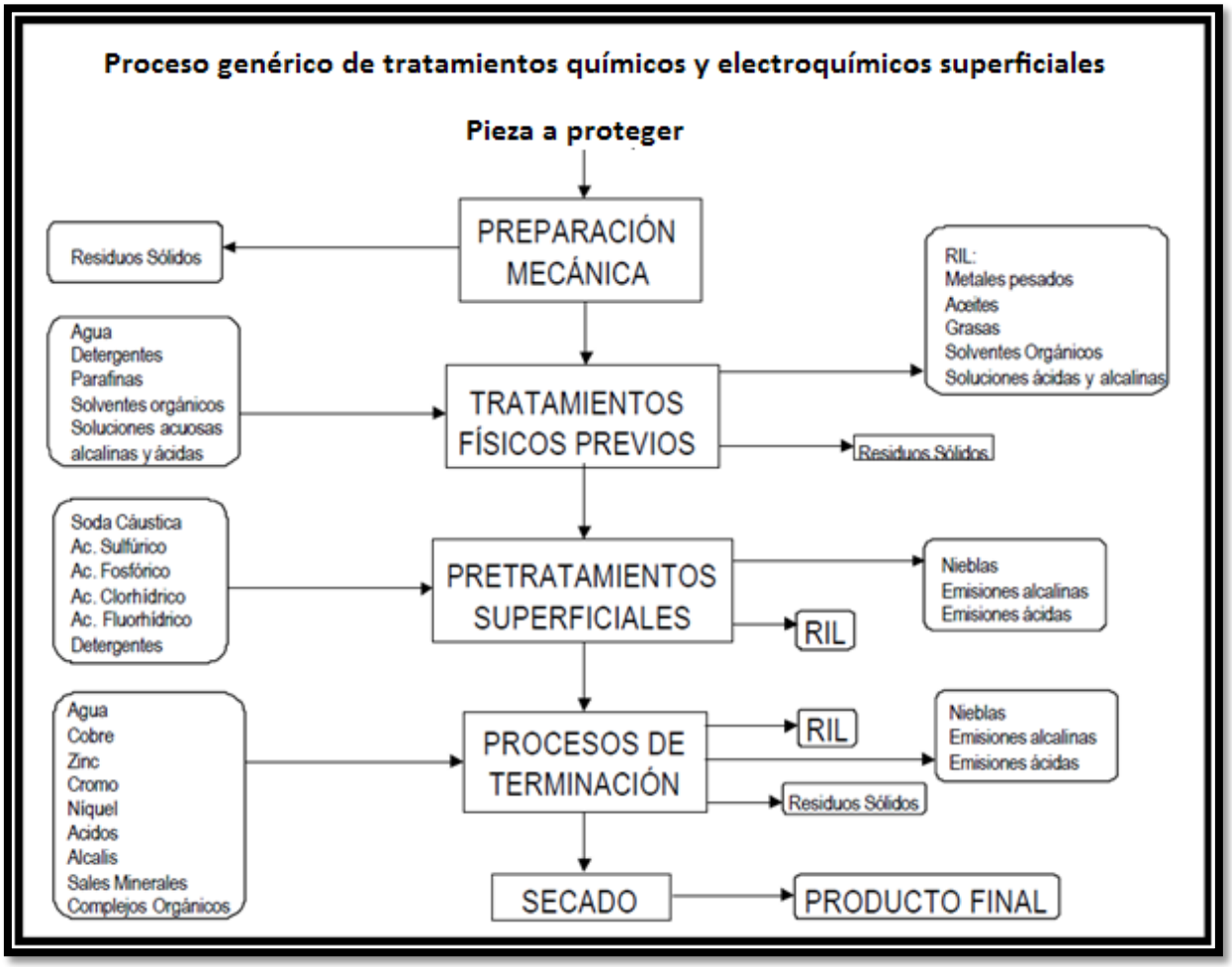


Figura 160. Secuencia de actividades general, aplicada para dar tratamientos químicos y/o electroquímicos superficiales a piezas a proteger. Modificado de (CNMA, 2000c) Nota: RIL significa “residuos líquidos”.

En esta industria es posible encontrar una gran variedad de procesos, dependiendo de muchos factores (como el tipo de producto final, la tecnología utilizada entre otros), por lo que las etapas descritas aquí pueden encontrarse (o no) en diferentes secuencias.

Preparación Mecánica

En esta etapa las piezas a trabajar se limpian mediante métodos mecánicos, como la vibración, desbastado con esmeril, pulido, abrillantado con discos de trapo, (DOE, 2005) uno muy común es utilizar arena a presión o cristales de bicarbonato de sodio, estos materiales, al golpear la pieza con fuerza y no ser abrasivos, eliminan residuos pegados a la superficie a tratar. Se pueden generar virutas, cenizas, polvos y ruido en estas operaciones (CEPIS, 1997b).

Tratamientos físicos previos

En esta etapa se limpia de forma general la(s) pieza(s) que van a recibir el tratamiento, librándolas de lubricantes, grasas y otras impurezas que se pueden encontrar en su superficie y que pueden ocasionar problemas en etapas posteriores.

Para lograrlo es común utilizar gasolinas, solventes orgánicos (como el keroseno, aceites minerales y diversos glicoles (DOE, 2005)), soluciones acuosas alcalinas y/o ácidas (CEPIS, 1997b).

Los efluentes de estas etapas van cargadas de restos de estas sustancias, también es posible que salgan residuos sólidos (esponjas, trapos, restos sólidos de grasas entre otros), dependiendo de la pieza, los contaminantes que tenga y la forma específica de limpiarla (CNMA, 2000c).

Pre tratamientos superficiales

La pieza, una vez lista, recibe baños químicos para acondicionar la superficie para recibir los sustratos metálicos u óxidos que serán incorporados posteriormente, dentro de estos tratamientos se encuentran:

1.- Desengrase,
2.- Desengrase electrolítico,
2.- Decapado,
3.- Desoxidado.

Desengrase

En esta etapa se eliminan restos más finos de grasas, se hace para eliminar todo tipo de aceites, grasas y otros contaminantes para que no causen problemas en etapas posteriores, se usan surfactantes (en detergentes) solventes orgánicos, como los glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, cloruro de metileno, triclorofluoetano y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas, (DOE, 2005) e (Interempresas, 2010) y soluciones alcalinas generalmente, dependiendo de tipo de tratamiento a aplicar éstas pueden ser débiles o fuertes (pH entre 12 y 14), cuando son débiles es posible encontrar varias etapas sucesivas (varios baños) (CNMA, 2000c).

Cuando es necesario, según el tipo de grasas a remover, se utilizan soluciones ácidas, también es posible utilizar en esta etapa el desengrase electrolítico o ultrasonido (CNMA, 2000c).

Para el desengrase con solventes se hacen diferentes mezclas en cantidades y proporciones muy variadas según el caso y la disponibilidad de solventes (MMAMRM, 2009).

Para el desengrase con detergentes la solución requiere de 40g/l de sosa cáustica, 25g/l de carbonato de sodio, 10 gramos de fosfato de sodio dodecahidratado, meta silicato de sodio pentahidratado, de 2 a 5g/l de agentes humectantes o tenso activos, en algunos casos se adicionan agentes complejantes y se trabaja con un pH de 12 a 14 y una temperatura de 60 a 90ºC (MMAMRM, 2009).

Impacto ambiental del desengrase

Durante el desengrase pueden generarse COVs provenientes de los solventes utilizados como pueden ser glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, cloruro de metileno, triclorofluoetano y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas. También puede haber restos de virutas, metales pesados (Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Al etc.) y grasas provenientes de la pieza, estos muchas veces se quedan en los residuos de solventes, mismos que deben de ser retirados para recuperarlos y reutilizarlos (CNMA, 1998), (SULFINUZ, 2011), (DOE, 2005) e (Interempresas, 2010).

Los residuos líquidos pueden incluir restos de solventes utilizados, los residuos sólidos pueden incluir solventes muy sucios o lodos provenientes de la limpieza por extracción de los solventes.

La USEPA proporciona la siguiente información sobre la emisión de contaminantes a la atmosfera provenientes de la operación de desengrase con solventes y recuperación de éstos.

Recuadro 87. Factores de emisión de COVs no metánicos para operaciones de desengrasado con solventes. Tomado de (USEPA, 1981)

Periodo de operación	Pérdida per cápita
Anual	1.8kg
Diario	5.8g

Recuadro 88. Factores de emisión de COVs no metánicos para operaciones de desengrasado con solventes en frio en pequeña escala. Tomado de (USEPA, 1981)

Tipo de desengrasado	**Actividad medida**	**Factor de emisión sin control**
Todos (general)	Solvente consumido	1000kg/Mg
Limpieza en frio		
-Toda la unidad	Unidades en operación	0.30Mg/año/unidad
--Pérdida de solvente en residuos		0.165Mg/año/unidad
--Ejecución		0.075Mg/año/unidad
--Evaporación del baño y el rociado		0.06Mg/año/unidad
-Toda la unidad	Superficie y ciclo de servicio	0.4kg/h/m2
Con vapor (abierto)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	9.5Mg/año/unidad
-Toda la unidad	Superficie y ciclo de servicio	0.7kg/h/m2
Vapor (en transporte)		

Tipo de desengrasado	Actividad medida	Factor de emisión sin control
-Toda la unidad	Unidades en operación	24Mg/año/unidad
Sin bullir (en transporte)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	47Mg/año/unidad

Dado el alto consumo de solventes en esta industria, el impacto ambiental que pueden generar si se desechan inapropiadamente y el valor económico que representan. Es muy común que se tengan sistemas de recuperación para volver a usarlos. Usualmente se separan mediante destilación fraccionada. La operación genera también lodos, que contienen las impurezas y el producto de la degradación de los solventes, estos residuos peligrosos por lo regular se incineran. En algunas ocasiones también se extraen corrientes de solventes no tan puras (según la capacidad de destilación y la dificultad de separación de la mezcla) que se pueden usar para aplicaciones menos exigentes, venderse o destruirse, según el caso.

La USEPA presenta la siguiente información sobre operaciones de recuperación de solventes.

Recuadro 89. Emisión de COVs y partículas sólidas totales de la unidad de recuperación de solventes. Tomado de (USEPA, 1980)

Fuente de emisión	Contaminante	Factor de emisión[1] promedio (kg/ton)
Tiro del tanque de almacenamiento	COVs	0.01 (0.002 - 0.04)
Tiro del condensador	COVs	1.65 (0.26 - 4.17)
Chimenea del incinerador[3]	COVs	0.01
Chimenea del incinerador	PST	0.72 (0.55 - 1.0)
Emisiones fugitivas		
Derrame[3]	COVs	0.10
Carga	COVs	0.36 (0.00012 - 0.71)
Fugas	COVs	ND
Fuentes abiertas	COVs	ND

ND = No hay valores.
Nota 1 Todos los factores de emisión son para equipos de proceso sin control, excepto para las chimeneas del incinerador. Los promedios se obtienen del intervalo de valores disponibles. Los factores para estas fuentes están dados en término de kg/ton de solvente recuperado. Los intervalos están en paréntesis.
Nota 2 El tanque de almacenamiento es de techo fijo.
Nota 3 Solamente hay un valor disponible.

Desengrase electrolítico

Este consiste en someter a las piezas a limpiar a la acción de una solución alcalina actuando como cátodos en un sistema electrolítico. Las grasas y otros contaminantes presentes en la superficie son saponificadas y el hidrógeno generado favorece el desprendimiento de los productos generados. Los óxidos contaminantes son reducidos por el hidrógeno y así solubilizados en la solución usada (MMAMRM, 2009).

Para el desengrase electrolítico se utilizan de 50 a 60g/l de sosa cáustica, de 10 a 20g/l de fosfato de sodio dodecahidratado, de 10 a 30g/l de gluconato de sodio y se

trabaja a un pH de 12 a 14, 80ºC y con una densidad de corriente de 5 a 10A/dm^2 (MMAMRM, 2009).

Impacto ambiental del desengrase electrolítico

Se pueden generar gases con H2, las soluciones de desecho son generalmente alcalinas con materia orgánica, virutas y otras impurezas derivadas de la pieza.

Decapado

Se hace para aumentar la rugosidad de la superficie (microscópica) que sirve para mejorar el anclaje de los sustratos a depositar posteriormente y ayuda a mejorar el reflejo que da ésta, haciéndolo opaco (efecto que sirve para el anodizado de la pieza), generalmente se aplican soluciones ácidas o básicas. (decapado químico) (CNMA, 2000c).

Los baños de decapado ácido usan ácido sulfúrico al 25% en peso y operando a 60ºC, los que usan ácido clorhídrico requieren del 18 al 22% en peso y operan entre 30 y 35ºC, los que usan ácido fluorhídrico requieren de una concentración del 20 al 25% con una temperatura de 35 a 40ºC y los que usan ácido nítrico hacen soluciones con una concentración de 10% en peso y operan de 68 a 79ºC. Dependiendo del material a tratar, se puede preferir un ácido u otro (por ejemplo el HF se usa para aleaciones de hierro fundido), algunas empresas usan mezclas de ácidos y algunos activadores como el bifluoruro de amonio (F_2HNH_4). Luego del decapado, la pieza se enjuaga para eliminar los restos que queden de la solución usada y los contaminantes desprendidos (MMAMRM, 2009).

Impacto ambiental del decapado

Del decapado pueden generarse aguas ácidas o básicas (carbonatos, hidróxidos), restos de aditivos orgánicos e inorgánicos (promotores de decapado), surfactantes, así como metales disueltos (provenientes de la superficie decapada como Fe, Ni, Cr, Al, Cu, Zb, Cd entre otros) (DOE, 2005), también se generan gases nitrosos y nítricos por la acción oxidante del ácido nítrico, también éste último es arrastrado en gotas contenidas que llevan los vapores, si se utiliza ácido clorhídrico éste también está presente de manera significativa en los vapores debió a la alta presión de vapor que tiene (CNMA, 2000c).

Abrillantado

Esta etapa se aplica en lugar de la anterior (de ser el caso) y busca hacer lo contrario, es decir, reducir la rugosidad de la superficie a tratar para aumentar la cantidad y uniformidad de la luz que refleja, generalmente se utiliza una mezcla de ácidos fuertes (sulfúrico, fosfórico, clorhídrico o fluorhídrico) (CNMA, 2000c).

Impacto ambiental del abrillantado

De esta etapa pueden salir aguas ácidas, metales disueltos (provenientes de la superficie abrillantada) vapores y nieblas ácidas, igual que en el decapado.

Desoxidado (activado)

En este baño se busca eliminar el oxido existente en la superficie de la pieza, también se utilizan ácidos como el sulfúrico, nítrico, clorhídrico o fluorhídrico según el tipo de metal del que se trate y de los procesos siguientes (CNMA, 2000c).

Los efluentes llevan consigo restos de metales pesados y son ácidos, también se generan vapores (CNMA, 1998).

PROCESOS DE TERMINACIÓN (QUÍMICOS)

Son aquellos en dónde se realiza el depósito de las capas finales en la superficie de las piezas, existen una gran cantidad de tipos dependiendo de lo que se quiera hacer, según el tipo de metal o compuesto aplicado. Muchas veces, el proceso completo, recibe el nombre del proceso de terminación principal. Además, existen procesos que complementan al anterior (pasivado, cataforesis etc.) que también se consideran de terminación. Algunas piezas se someten a tratamientos consecutivos (que individualmente se considerarían de terminación) para lograr propiedades especificas (CNMA, 2000c).

Fosfatizado

Es uno de los tratamientos químicos superficiales más utilizados en la industria, sobre todo en la metalmecánica. El fosfatizado prepara las superficies tratadas para (IPN-UPDCE, 2006):

- Acondicionar superficies que van a recibir pintura,
- Preparar superficies que van a recibir recubrimientos plásticos,
- Preparar superficies que van a ser maquinadas,
- Para mejorar la resistencia a la corrosión,
- Crean una mejor base para ceras, aceites protectores y lubricantes.

Los tipos de recubrimientos de fosfato más empleados en la industria, ordenados según el peso (grosor) del recubrimiento por unidad de área tratada son (IPN-UPDCE, 2006):

- Fosfato de hierro,
- Fosfato de zinc,
- Fosfato de zinc “pesado”,
- Fosfato de manganeso.

Cada uno se utiliza según las necesidades, cualidades y proceso particular de construir la maquinaria en cuestión, la forma de hacer el fosfatizado varia según las

recomendaciones específicas de los fabricantes, en general la capa de fosfatizado se puede aplicar por inmersión en una serie de cubas con diferentes soluciones de reactivos los cuales participan en las reacciones de superficie o por rociado, en donde las soluciones se aplican directamente a las superficies a proteger (IPN-UPDCE, 2006).

Las operaciones conexas de este proceso, particularmente del fosfato cristalino, se ven con más detalle en la sección de "Ejemplos de secuencia de operaciones de tratamientos químicos superficiales".

Impacto ambiental del fosfatizado

El principal impacto ambiental del **fosfatizado**, es el agua residual de pH ácido que contiene metales pesados como Fe, Cr, Zn, Mn, Cu, Hg, Ni, Cr y aniones como fosfatos, cloruros, nitratos, cromatos entre otros, provenientes de los reactivos utilizados, las superficies tratadas y el agua utilizada y otros. Los residuos sólidos generados los conforman los lodos de fosfatación con los contaminantes anteriores y la cuba agotada y contaminada (IPN-UPDCE, 2006), (FUNDES, 2003a), (MMAMRM, 2009).

Las emisiones a la atmósfera pueden incluir gases como el H_2 que es un gas explosivo, también puede haber vapores y nieblas de las soluciones utilizadas, con todo lo hay en ellas. (FUNDES, 2003), (IPN-UPDCE, 2006).

A manera de ejemplo, se detalla a posteriormente la secuencia de operaciones conexas al fosfatizado cristalino.

Pavonado

Es un tratamiento oxidante aplicado a las superficies de materiales ferrosos (hierro, aleaciones de hierro, aceros al carbón, aceros inoxidables, etc.) que forma una capa de óxido férrico en su superficie, de color obscuro, azulado, negro o café, que protege efectivamente contra la corrosión.

Para preparar el baño del pavonado se usan cerca 900g/l (varia en casa caso) de una mezcla oxidante y se opera a diferentes temperaturas como se muestra en la figura siguiente.

Recuadro 90. Diferentes tipos de pavonado y sus características. Tomado de (DoF, 1999)

Clase	aplicación	Reactivos usados	Intervalo de temperaturas	Tiempo aproximado de inmersión
I	Aceros al carbón, de baja aleación, hierros forjados, fundidos y maleables	Oxidación alcalina con una solución de NaOH, $NaNO_3$	1 o dos etapas a 141 a 152ºC	5 a 60 minutos
II	Aceros con cierta resistencia a la	Solución de cromato alcalina	Una etapa a 121ºC más/menos 5ºC	30 a 45 minutos

Clase	aplicación	Reactivos usados	Intervalo de temperaturas	Tiempo aproximado de inmersión
	corrosión tratados térmicamente a menos de 482ºC	con NaOH, $NaNO_3$ y $Na_2Cr_2O_7$		
III	Aleaciones de acero resistentes a la corrosión tratados térmicamente a 482ºC o más.	$Na_2Cr_2O_7$ y/o $K_2Cr_2O_7$ fundidas	Baño de sales fundidas a 399 a 454ºC	Aproximadamente 30 minutos
IV	Aleaciones de acero catalogadas como resistentes a la corrosión	Solución alcalina de compuestos oxidantes propiamente seleccionados para el caso	121 a 130ºC	15 a 30 minutos

Impacto ambiental del pavonado

El principal impacto ambiental del pavonado, es el agua residual de pH alcalino que contiene metales pesados como Fe, Cr, Zn, Ni y aniones como nitratos, nitritos, cromatos entre otros, provenientes de los reactivos utilizados, las superficies tratadas y el agua utilizada y otras fuentes. Los residuos sólidos generados los conforman principalmente la cuba agotada y contaminada y cierta cantidad de lodos (IPN-UPDCE, 2006), (MMAMRM, 2009).

Las emisiones a la atmósfera pueden incluir vapores y nieblas alcalinas de las soluciones utilizadas, con todo lo hay en ellas. (FUNDES, 2003), (IPN-UPDCE, 2006).

Cobreado

El cobreado químico (auto catalítico) es un proceso clave en la fabricación de circuitos electrónicos y en la metalización del plástico ya que es muy uniforme y dúctil con fuerzas de tensión internas muy bajas.

El baño de cobreado utiliza de 2 a 5g/l de cobre, de 15 a 20g/l de hidróxido de sodio, de 10 a 15g/l de EDTA o algún otro agente quelante, de 5 a 10g/l de tartratos y de 3 a 50g/l de agentes reductores (se suele usar formaldehido).

Impacto ambiental del cobreado

El principal impacto ambiental del cobrado auto catalítico, es el agua residual de pH alcalino que contiene metales pesados como Cu, Fe, Zn, y aniones como tartratos entre otros, materia orgánica medida como DQO provenientes de los reactivos utilizados, las superficies tratadas y el agua utilizada. Los residuos sólidos generados los conforma principalmente la cuba agotada y contaminada. Las emisiones a la atmósfera pueden incluir COVs (de formaldehido) (MMAMRM, 2009).

Niquelado

Es un tratamiento químico muy usado en elementos en la electrónica para elementos de soporte de almacenamiento de datos, también se utiliza en piezas y componentes de equipos industriales propios de la industria química y petroquímica entre otras (MMAMRM, 2009).

El baño de niquelado requiere de 20 a 30g/l de una mezcla de sulfato y cloruro de níquel, de 20 a 40g/l de un agente reductor (se suele usar hipofosfito de sodio), de 10 a 50g/l de agentes quelantes (suelen usarse ácidos carboxílicos) y de 1 a 5mg/l de abrillantadores (MMAMRM, 2009).

Este tratamiento se usa por brindar uniformidad al grosor de la capa formada sin importar el tamaño y forma de la pieza protegida, permite un excelente control del grosor de la capa protectora mediante las condiciones de operación y concentraciones, aporta muy buenas propiedades físicas y químicas manifestadas en dureza y resistencia a la corrosión, mejora las propiedades magnéticas también, buena adherencia a diferentes sustratos y facilita la soldadura y lubricación de la pieza (MMAMRM, 2009).

Impacto ambiental del niquelado

El principal impacto ambiental del niquelado, es el agua residual de pH ácido que contiene metales pesados como el Ni, Fe, sustancias complejantes y aniones como sulfatos, cloruros, fosfitos, fosfatos entre otros, materia orgánica medida como DQO provenientes de los reactivos utilizados, las superficies tratadas y el agua utilizada y otros. Los residuos sólidos generados los conforma principalmente la cuba agotada y contaminada. Las emisiones a la atmósfera son nieblas y aerosoles con pequeñas gotas de la solución usada y todo lo que contiene (MMAMRM, 2009).

Niquelado para plásticos

Este tratamiento para películas plásticas es menos agresivo que para metales. El baño de niquelado requiere de 15 a 30g/l de sulfato o cloruro de níquel, de 35 a 70g/l de un agente reductor (se suele usar hipofosfito de sodio), de 5 a 10g/l de agentes estabilizantes (suelen usarse ácidos carboxílicos) y de opcionalmente de una cierta cantidad de abrillantadores. Se pueden hacer soluciones con ácido sulfúrico (pH de 3 a 6) o con hidróxido de sodio o amonio (pH de 8 a 10) (MMAMRM, 2009).

Impacto ambiental del niquelado para plásticos

El principal impacto ambiental del niquelado, es el agua residual de pH ácido o alcalino que contiene metales pesados, sustancias complejantes y aniones como sulfatos, cloruros, fosfitos, fosfatos entre otros, materia orgánica medida como DQO provenientes de los reactivos utilizados, las superficies tratadas y el agua utilizada entre otros. Los residuos sólidos generados los conforma principalmente la cuba

agotada y contaminada. Las emisiones a la atmósfera generalmente es vapor de agua (MMAMRM, 2009).

PROCESOS DE TERMINACIÓN (ELECTROLÍTICOS)

Al igual que los procesos de terminación químicos, existe una serie de ellos que requieren de energía eléctrica para ocurrir, éstos también pueden ser individuales o aplicarse en secuencia (con otros electrolíticos y/o químicos) y a continuación se presentan los principales existentes.

Niquelado

El niquelado se usa principalmente en piezas de cerrajería, grifería y herramientas. La capa de este metal sirve para proteger y para hacer estéticamente más atractivas a las piezas antes citadas. Se logra una buena protección contra la corrosión a partir de ciertos espesores (Fundación Entorno, 2000).

Para mejorar las propiedades físicas y hacer la pieza más apta para procesos de soldadura blanda y fuerte (en aleaciones de aluminio y aceros respectivamente), se deposita una capa de níquel fosforoso, comúnmente (Berritzen, 2010). Esta variante se emplea ampliamente en la Industria Automotriz para cilindros, muelles, transmisiones, inyectores, poleas, juntas de articulación, coronas, discos de freno, rotulas y engranajes. También se utilizan en la industria minera, de energía atómica, eléctrica, electrónica, textil, gráfica de impresión y mecánica en general (NPI, 2010).

Existen varios baños de niquelado que requieren de diferentes insumos y condiciones de operación, algunos de los más importantes son (MMAMRM, 2009):

- El baño Níquel Watts, que usa de 90 a 375g/l de sulfato de níquel heptahidratado y de 100 a 200g/l de cloruro de níquel hexahidratado y de 30 a 45g/l de ácido bórico operando de 50 a 65ºC, con un pH de 3.5 a 4.5 con una densidad de corriente de 1 a 8A/dm^2 y un voltaje de 1 a 15V. La adición de otros aditivos no es común aunque se llegan a usar agentes humectantes para reducir la generación de burbujas y otros modificadores de superficie orgánicos para obtener otra apariencia final (satinada, semi brillante, brillante),
- El baño Níquel Wood que usa 240g/l de cloruro de níquel hexahidratado y 125g/l de ácido clorhídrico operando de 20 a 30ºC,
- Baños con soluciones basadas en el fluoborato de níquel (300g/l) con ácido bórico (30g/l),
- Baños de Ni-Fe que se usan mucho en la industria electrónica y para acabados, utiliza electrolitos como el sulfato de níquel (100 a 300g/l), cloruro de níquel (50 a 80g/l), ácido bórico (30 a 45g/l) sulfato de hierro II y otros aditivos para estabilizar el hierro y evitar la oxidación de éste,
- Los baños alcalinos de Ni-Zn utilizan de 8 a 12g/l de óxido de zinc, 120 a 150g/l de hidróxido de sodio, 1 a 1.5g/l de níquel metálico, de 10 a 70g/l de carbonato de sodio y otros aditivos, operando de 25 a 29ºC con una densidad de corriente de 1 a 5A/dm^3. Este tratamiento brinda una protección contra la corrosión de hasta 10

veces respecto a la ofrecida por el zinc puro,

- Los baños ácidos de Ni-Zn utilizan de 95 a 145g/l de cloruro de zinc, de 130 a 190g/l de cloruro de níquel, de 210 a 260g/l de cloruro de potasio, de 15 a 25g/l de ácido bórico y otros aditivos, operando a un pH de 5.3 a 5.5, una temperatura de 35 a 37ºC y con una densidad de corriente de 2 a 4A/dm^2. Este tratamiento también es capaz de brindar una protección contra la corrosión de hasta 10 veces respecto a la ofrecida por el zinc puro solo que aplicado en otras condiciones,
- Baños de electroconformado que consiste en la electrodeposición de la pieza sobre un mandril o modelo que posteriormente es separado. Utiliza de 350 a 600g/l de sulfamato de níquel, 35 a 45g/l de ácido bórico y de 1 a 15g/l de cloruro o bromuro de níquel, operando a 70ºC y 35A/dm^2 Se usa mucho en la fabricación de discos compactos, DVDs, cilindros de impresión y hologramas,
- Actualmente existen técnicas para aplicar el níquel sin necesidad de corriente continua como medio. Utilizan níquel fosforoso y según el nivel de uso o aplicación los consumos son: niquelado de bajo contenido en fósforo (2 a 4% en peso de la solución), medio (5 a 7%) y alto (11 a 13%),
- Para el níquel *teflón* se codepositan partículas de teflón ocluidas entre un 20 y 25% en volumen. (Por definición, este tipo de tratamientos de superficie son de tipo químico y no electroquímico).

La dureza del niquelado es comparable con la del acero (550 a 600 vikers) y se puede aumentar con un tratamiento térmico (Ethone, 2008), que además reduce la fragilidad por hidrógeno.

Las operaciones conexas de este proceso se ven con más detalle en la sección de “Ejemplos de secuencia de operaciones de tratamientos electroquímicos superficiales”.

Impacto ambiental del Niquelado

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido, metales pesados como Ni, Zn, Fe, Co entre otros. Los aniones presentes suelen ser de acuerdo a los electrolitos usados como cloruros, sulfatos, boratos etc. (MMAMRM, 2009).

Las emisiones a la atmósfera consisten en neblinas ácidas que además contienen pequeñas concentraciones de los otros insumos usados (MMAMRM, 2009).

De este tratamiento se generan lodos de filtración que contienen metales pesados, pH ácido y residuos de los electrolitos e insumos usados. El proceso no genera ruido o vibraciones problemáticas (MMAMRM, 2009).

Recuadro 91. Emisiones a la atmósfera de contaminantes atrapados en neblinas formadas en el proceso electrolítico de niquelado con diferentes sistemas de control de emisiones. Adaptado de (USEPA, 2006b)

Proceso	Contaminante	Factor de emisión	
		(mg/A-hora)	(mg/m^3)
Tanque de galvanoplastia de níquel	Níquel	40.82	NA
- Con lavador húmedo	Níquel	NA	$1.534*10^{-2}$

Nota 1: La USEPA considera la información proporcionada como factores de emisión clase "E".

Cromado

Generalmente se aplica sobre depósitos subyacentes, principalmente de níquel y cobre, forma capas muy delgadas (0.025 a 0.5µm). Proveen a la pieza de una excelente protección contra la corrosión, brillo y dureza (Fundación Entorno, 2000).

Para aplicarlo, se emplea generalmente una solución de ácido crómico con sulfato de sodio (de 50:1 a 200:1) (Bianchi, 2006). Durante las reacciones electroquímicas parte del Cr^{+6} es reducido a Cr^{+3} en el cátodo y cambia la conductividad de la solución. Cuando es necesario reducir el contenido de sulfatos, se utiliza hidróxido de bario octahidratado (Bianchi, 2006). Las principales variantes del cromado se discuten a continuación.

El cromo hexavalente es ampliamente usado ya que brinda propiedades muy apreciadas a las piezas que lo reciben como lustre, dureza y gran resistencia contra la corrosión. Por lo anterior se utiliza tanto para fines estéticos (cromo brillante y cromo negro) como para fines de protección (cromo duro), también se usa en algunos pasivados y decapados ácidos. Una vez que el cromo se deposita en el sustrato, se reduce químicamente a su forma metálica por lo que deja de ser tóxico (MMAMRM, 2009).

En el **tratamiento de cromo brillante** la pieza se recubre primero con níquel y luego con cromo mediante una solución de cromo hexavalente o trivalente, la capa de cromo suele medir de 0.1 a 0.4µm de espesor (MMAMRM, 2009).

Para el caso del baño de cromo hexavalente se usa ácido crómico (80 a 400g/l) y sulfúrico (0.8 a 4g/l) siempre guardando una relación entre las concentraciones usadas de 100 a 1. Se trabaja a una temperatura de 40 a 50ºC, con una densidad de corriente de 5 a 55A/dm^2 y con ánodos insolubles de 93%Pb y 7% de Sn (MMAMRM, 2009).

Si se usa cromo trivalente se usan 20g/l de sulfato o cloruro de cromo III y por lo regular se utiliza un ánodo insoluble de grafito, se trabaja a 25 a 30ºC y con una densidad de corriente de 7.5 a 20ª/dm^2 a un pH de 2.5 a 3.5. La resistencia a la corrosión y la dureza obtenidas son inferiores respecto a las observadas en tratamientos con cromo hexavalente y por lo regular no es aceptado como acabado estético o decorativo (MMAMRM, 2009).

En el **tratamiento de cromo duro** se hace mediante cromo hexavalente y se usa mucho en piezas como cilindros hidráulicos, amortiguadores y otras piezas usadas

en la industria metalmecánica. El baño de este tratamiento utiliza de 180 a 350g/l de ácido crómico y un catalizador que puede constar de 1.8 a 6g/l de sulfatos (entre otros) (MMAMRM, 2009).

El **cromo negro** es un tratamiento utilizado con fines estéticos generalmente, para aplicarlo se utilizan de 350 a 520g/l de ácido de cromo hexavalente con algún catalizador (nitratos, fluoruros). Las condiciones de operación varían mucho y son de acuerdo al aspecto final deseado (MMAMRM, 2009).

Debido al alto poder oxidante de las soluciones de cromo no es necesario un pretratamiento. En aplicaciones industriales, se ha comprobado que resulta más efectiva una capa porosa (o microfisurada) de cromo para reducir la corrosión; para aumentar la porosidad se deposita primero una capa de níquel, se electro erosiona la capa de cromo antes y después, se usa Cr^{+3} en lugar de Cr^{+6} o se realiza el baño con cromo negro sin sulfatos (ASTM, 2009a).

Para el cromado es necesaria la deshidrogenación de la pieza (metálica), realizado mediante el tratamiento térmico conocido como reformado para reducir la fragilidad en el que, básicamente la pieza a proteger se sumerge en una tina con aceite caliente entre 100 y 300ºC para liberar el hidrógeno (ASTM, 2009b).

Las operaciones conexas de este proceso se ven con más detalle en la sección de "Ejemplos de secuencia de operaciones de tratamientos electroquímicos superficiales".

Impacto Ambiental del cromado

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido, (restos de ácido crómico y otros) metales pesados como entre ellos el cromo hexavalente y trivalente y PFOS (sulfonato de perfluoctano) si se usa como aditivo. Los aniones comunes son sulfatos, fluoruros, nitratos, bicromatos entre otros (MMAMRM, 2009), (Berritzen-SL, 2010).

Las emisiones a la atmósfera consisten en neblinas ácidas que además contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes, entre ellos el cromo hexavalente y trivalente (MMAMRM, 2009). La generación de gases como oxígeno e hidrógeno en el baño favorece la formación de estas neblinas además de los riesgos propios.

El proceso de cromado genera ácido crómico libre y bicromatos en solución (ligeramente ácida o neutra); el cromo hexavalente es sumamente dañino.

La USEPA en el documento AP42 sección 12.20 "Electroplating", presenta la siguiente información respecto a la generación de contaminantes en las cubas de cromado duro emitidos a la atmósfera., que es uno de los más usados e importantes en los Estados Unidos de América.

Recuadro 92. Emisiones a la atmósfera de compuestos de cromo atrapados en

neblinas ácidas formadas y partículas sólidas totales (formadas por gotas de neblina ácida) en el proceso de cromado, particularmente el de cromo duro y decorativo o brillante con diferentes sistemas de control de emisiones. Adaptado de (USEPA, 2006b)

Proceso	Clasificación como FE de la USEPA[4]	Factor de emisión	
		(mg/A-hora)	(mg/m^3)
Compuestos de cromo[2]			
Cromado duro	B	7.776	NA
-Con extractor de humedad	D	NA	0.321
-Con bolas de polipropileno	D	NA	0.962
-Con supresor de humos	D	NA	0.366
-Con supresor de humos y bolas de polipropileno	D	NA	$6.870*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado	D	NA	$4.809*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado, supresor de humos, bolas de polipropileno	D	NA	$5.954*10^{-3}$
-Con eliminador de niebla Chevron®	D	NA	0.202
-Con eliminador de niebla de malla	D	NA	$2.748*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado y eliminador de niebla de malla	E	NA	$7.328*10^{-5}$
-Con eliminador de niebla de malla compuesto	D	NA	$8.702*10^{-3}$
Cromado decorativo (cromo brillante)	D	2.138	NA
-Con supresor de humos	D	NA	$2.748*10^{-3}$
Partículas suspendidas totales[3]			
Cromado duro	C	16.2	NA
-Con extractor de humedad	E	NA	0.641
-Con bolas de polipropileno	E	NA	2.015
-Con supresor de humos	E	NA	0.779
-Con supresor de humos y bolas de polipropileno	E	NA	0.144
-Con lavador de lecho empacado	E	NA	0.1012
-Con lavador de lecho empacado, supresor de humos, bolas de polipropileno	E	NA	$1.260*10^{-2}$
-Con eliminador de niebla Chevron®	E	NA	0.41
-Con eliminador de niebla de malla	E	NA	$5.954*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado y eliminador de niebla de malla	E	NA	$1.534*10^{-4}$
-Con eliminador de niebla de malla compuesto	E	NA	$1.832*10^{-2}$
Cromado decorativo (cromo brillante)	E	4.471	NA
-Con supresor de humos	E	NA	$5.725*10^{-3}$

NA = Unidades no aplicables

Nota 1 Solamente para cromado de tanques. Los factores representan emisiones sin control a menos que se señale otra cosa. Los factores de emisión basados en la entrada de energía total están en unidades de miligramos por Ampere-hora (mg/A-hora) y los factores basados en concentración están en unidades de miligramos por la capacidad en metros cúbicos del baño (mg/m^3). Para emisiones controladas, los factores basados en concentración deben ser usados cuando sea posible.

Nota 2 Compuesto casi totalmente de cromo hexavalente, y debe ser tratado como tal para propósitos de reporte.

Nota 3 Todo el material particulado para fuentes de cromado es probable que sea emitido como PM-10 y debe ser tratado como tal para el reporte. La información publicada en el recuadro anterior se basa en asumir que las emisiones de material particulado consisten totalmente de niebla de ácido crómico

Nota 4 En esta clasificación de la USEPA la “A” es el factor más confiable y la “E” es el menos.

Cobreado

Este tratamiento electroquímico es muy versátil, se emplea como recubrimiento final así como intermedio en procesos de niquelado, plateado, latonado, bronceado, dorado y cromado ya que se adhiere bien al sustrato y proporciona buenas propiedades químicas y mecánicas a la pieza tratada además de un muy buen anclaje a la capa superior. Existen varios tipos de baños de cobreado, los más importantes se exponen a continuación (Bianchi, 2006), (MMAMRM, 2009):

- Baño de cobre alcalino cianurado para grosores medios, se utiliza una solución de cianuro cuproso (de 15 a 42g/l) con el cianuro de un metal alcalino (24 a 52g/l, sodio o potasio) e hidróxido de sodio para el control del pH, se trabaja a una temperatura de 30 a 65ºC, un pH de 10 a 12.6, una densidad de corriente de 1 a 1.5A/dm^2 con ánodos de cobre electrolítico y acero. Se obtienen capas protectoras de 2 a 3µm,
- Baño de cobre alcalino cianurado para grosores elevados utiliza de 25 a 50g/l de cianuro de cobre, de 50 a 100g/l de cianuro de potasio e hidróxido de potasio para el control del pH. Es el más usado y se aplica en tambor,
- Baños “strike” que forman películas de 0.5-2 µm y se usa principalmente en piezas de aluminio pretratadas con cianato, en éste, en ocasiones se emplean sales de Rochelle (tartratos dobles de sodio y potasio) para acelerar el proceso. En este tipo de baños se puede generar carbonato de potasio o de sodio, si las concentraciones rebasan los 90g/l (de carbonato) el proceso puede verse afectado produciendo una superficie áspera y un rendimiento de deposición muy bajo,
- Baños de alta eficiencia, en los que se agregan aditivos inorgánicos como sulfatos, sulfitos, bisulfitos o hiposulfitos de sodio para mejorar la estructura molecular de la superficie (aumentar el brillo) y capas delgadas como el anterior,
- Para obtener capas gruesas y opacas, se usan tratamientos con baños ácidos, que son más económicos comparados con los de cianuros; en éstos, la dureza del recubrimiento se controla con la temperatura del proceso, si es superior a 50ºC ésta se reduce. Para obtener capas semibrillantes o brillantes se utiliza tiourea que al descomponerse produce contaminantes orgánicos que deben tratarse,
- Los *baños* UBAC (*Udylite Bright Acid Copper*) son también ácidos pero emplean fósforo en una concentración controlada en el ánodo, lo que produce depósitos homogéneos y brillantes de cobre, con excelente ductilidad y que pueden ser directamente niquelados o cromados. Los baños UBAC no generan subproductos nocivos de descomposición.

A pesar de los riesgos a la salud y al ambiente que representa utilizar las soluciones de cianuro, existen aplicaciones donde las propiedades deseadas para la superficie lo hacen insustituible.

Las operaciones conexas de este proceso se ven con más detalle en la sección de “Ejemplos de secuencia de operaciones de tratamientos electroquímicos superficiales”. Para casos de tratamientos multicapas se pueden ver los otros tratamientos en otras figuras (cincado, cromado etc.) de este mismo documento.

Impacto ambiental del cobreado

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido o alcalino, metales pesados como Cu, Fe, Ni etc. Los aniones comunes son cianuros, carbonatos y en ciertos tipos de baño, compuestos de fósforo y orgánicos entre otros (MMAMRM, 2009).

Las emisiones a la atmósfera consisten en neblinas ácidas o básicas que además contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes (MMAMRM, 2009).

De la filtración del baño se generan lodos que contienen metales pesados y residuos de los electrolitos y otros insumos utilizados en el proceso. Las emisiones de ruido y vibraciones son insignificantes (MMAMRM, 2009).

Recuadro 93. Emisiones a la atmósfera de contaminantes atrapados en neblinas formadas en el proceso electrolítico de cobreado con cianuro y sulfato (de Cu) con diferentes sistemas de control de emisiones. Adaptado de (USEPA, 2006b)

Proceso	Contaminante	Factor de emisión	
		(mg/A-hora)	(mg/m^3)
Baño de galvanoplastia de cianuro de cobre con eliminador de niebla de malla	Cianuro	NA	$6.183*10^{-3}$
Tanque de galvanoplastia de sulfato de cobre con lavador húmedo	Cobre	NA	0.185

Nota 1: La USEPA considera la información proporcionada como factores de emisión clase "E".

Cincado

Se lleva a cabo para darle a la pieza una protección contra la corrosión y en ocasiones con fines decorativos. (FITTEMA, 2010). Se realiza en *baños* ácidos, alcalinos exentos o con cianuro y generalmente se aplica junto con otros tratamientos electrolíticos. (Fundación Entorno, 2000) Habitualmente después del proceso de cincado, las piezas suelen pasivarlas con soluciones de cromo hexavalente o trivalente. Las variantes de este tratamiento más comunes e importantes son las siguientes (MMAMRM, 2009), (Interempresas, 2003):

- En los baños de cincado ácido se utiliza de 60 a 100g/l de cloruro de zinc, de 130 a 180g/l de cloruro de potasio, de 15 a 30g/l de ácido bórico más otros aditivos como humectantes y abrillantadores. Trabajando de 21 a 35ºC, con una densidad de corriente de 1 a 4A/dm^2, una tensión de 1 a 12V y un pH de 4.8 a 5.5. Si el voltaje supera los 12-15V puede atacar el titanio de las celdas anódicas. Este baño, se emplea relativamente poco, porque el zinc es activo en medio ácido y por tanto difícil de manejar, se utiliza para piezas que necesitan protección contra la corrosión con un acabado brillante y una baja distribución del metal,
- En los baños de cincado alcalino se utilizan de 5 a 15g/l de óxido de cinc y de 100 a 150g/l de hidróxido de sodio, en ocasiones se usan abrillantadores y se opera de 20 a 35ºC con una densidad de corriente de 1 a 4A/dm^2 y un voltaje de 2 a 15V. Este baño se utiliza también en piezas que necesitan una protección contra la

corrosión y una mejor distribución del cinc, por lo general requiera de un pre tratamiento más exigente que el baño de cianuro de cinc,

- Los baños de cianuro de cinc utilizan de 10 a 43g/l de óxido de cinc, de 50 a 75g/l de hidróxido de sodio y de 5 a 100g/l de cianuro de sodio operando a entre 20 a 30ºC, de 2 a 6A/dm^2 y de 2 a 15V. Estos baños no requieren de un pretratamiento muy exigente. El uso de este tratamiento es escaso y tiende a desaparecer por las implicaciones ambientales que tiene y por la existencia de alternativas efectivas,
- Los baños de Zn-Fe, Zn-Co y Zn-Ni aportan propiedades químicas y físicas superiores a las piezas que se protegen, son ampliamente usados en la industria metalmecánica (concretamente en la industria automotriz, naval y aeronáutica).

Una vez que ha finalizado el cincado, en muchas aplicaciones, después se realiza un tratamiento para aumentar más la resistencia a la corrosión. En estos tratamientos se emplea cromo hexavalente que es sumamente agresivo con el ambiente (Interempresas, 2003). La pasivación puede ser de de 4 tipos como (MMAMRM, 2009):

- Pasivasión azul (aporta un bajo aumento de la resistencia a la corrosión),
- Pasivación verde (aporta un alto aumento de la resistencia a la corrosión),
- Pasivación amarilla (aporta un alto aumento de la resistencia a la corrosión),
- Pasivación negra (aporta un mediano aumento de la resistencia a la corrosión).

Las operaciones conexas de este proceso se ven con más detalle en la sección de “Ejemplos de secuencia de operaciones de tratamientos electroquímicos superficiales”.

Impacto ambiental del cincado

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido o alcalino, metales pesados como Cu, Fe, Ni, Co, etc. Los aniones comunes son cloruros, compuestos de boro, cianuros, entre otros (MMAMRM, 2009).

Las emisiones a la atmósfera consisten en neblinas ácidas o alcalinas que además contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes, En los baños alcalinos sin cianuro, se forma peróxido de zinc soluble y gas hidrógeno (Interempresas, 2003), (MMAMRM, 2009).

De la filtración del baño se generan lodos que contienen metales pesados y residuos de los electrolitos y otros insumos utilizados en el proceso. Las emisiones de ruido y vibraciones son insignificantes (MMAMRM, 2009).

Anodizado

Es una técnica de oxidación forzada que se aplica a superficies metálicas, en donde ésta, a diferencia de los otros tratamientos electrolíticos, ésta es el ánodo y se usa sobre todo en aluminio (o en otros metales recubiertos con aluminio).

Para llevar a cabo este tratamiento se aplica algún tipo de ácido (el más común es el ácido sulfúrico), para que al aplicar corriente se libere oxígeno y oxide la superficie. Los ácidos más usados y las características del tratamiento son las siguientes (MMAMRM, 2009):

- En el baño con ácido sulfúrico se usan aproximadamente 200g/l, de 5 a 15g/l de Al, 100g de cloruros y según el espesor deseado se trabaja hasta 21ºC para capas de 5 a 10µm y a menos de 20ºC para capas de 14, 20 y 25µm. LA densidad de corriente usada también está en función del espesor deseado, de 1.2 a 2A/dm^2 para espesores de 5 a 10µm, 1.4 a 2A/dm^2 para espesores de 15µm y de 1.5 a 2A/dm^2 para espesores de 20 a 25µm. Si se hace el anodizado duro (capa de 25 a 150µm) que proporciona una notable mejor protección, se trabaja a entre 0 y 5ºC y la capa no se sella, solo se lubrica,
- En el baño con ácido fosfórico se utiliza una concentración de 100 a 150g/l y se opera de 10 a 20ºC con un tiempo variable según el espesor deseado. Este tratamiento se usa mucho en la industria aeronáutica y por lo general es previo a otros tratamientos o recubrimientos ya que proporciona porosidad a la superficie, mejora las propiedades físicas y la vuelve resistente a la oxidación e hidratación.
- El baño con ácido oxálico utiliza menos de 200g/l de ácido sulfúrico, de 5 a 15g/l de Al, de 7 a 10g/l de ácido oxálico y se opera a menos de 24ºC y es usado en ciertas aplicaciones especiales,
- El baño con ácido crómico utiliza de 30 a 100g/l de electrolito, y opera con un voltaje ascendente que va de los 0 a los 40V y de 38 a 42ºC.

Algunas aplicaciones requieren que la superficie anodizada tenga algún color, lo que se hace durante o en ocasiones después de la etapa de anodizado. Para lograrlo existen varias alternativas como las siguientes (Alu-Stock, 2007), (MMAMRM, 2009):

- Coloración por emersión, que utiliza de 0.05 a 30g de colorante en función de la apariencia deseada, el color y los reactivos disponibles,
- Coloración electrolítica que utiliza una solución ácida con sales de un metal a la que se le aplica una corriente alterna la que provoca que estas sales penetren en el interior del poro de la alúmina. Se obtiene un color característico de la sal del metal usada, el electrolito más usado actualmente es el sulfato de estaño (3 a 4g/l) aunque también se usan sales de níquel (5 a 8g/l), cobre (4 a 5g/l),
- Coloración por interferencia, es parecida a la anterior, pero se basa en la modificación previa de la capa anódica (variando las condiciones de operación, como la densidad de corriente, voltaje etc.) antes de la deposición de la capa de sal de metal colorante para que ambas se interfieran y den el color deseado,
- Coloración integral. El óxido de aluminio se colorea debido a las características de la aleación de aluminio utilizada. Esta técnica es relativamente complicada y prácticamente ha sido sustituida por la coloración electrolítica.

Normalmente el anodizado va seguido de otro tratamiento conocido como sellado que sirve para mejorar la resistencia a la oxidación. El proceso de se puede describir

como el cierre de los poros formados en el anodizado previo, mediante la transformación química del óxido de aluminio. Los tipos de sellado existentes son los siguientes (MMAMRM, 2009), (NPI, 1999):

- Sellado en caliente: Consiste en sumergir la pieza en una solución ácida a 96ºC hecha con agua desionizada y algunos aditivos de control de pH (generalmente ácidos) y otros durante 3 a 4 minutos por micrón de grosor (de la capa de anodizado). Lo que ocurre es que la alúmina (Al_2O_3) se transforma en bohemita (AlO(OH)) que ocluye el poro,
- Sellado a temperatura media: Se hace de forma parecida al sellado en caliente pero a una temperatura de 60 a 85ºC y un tiempo por micrón de 2 a 5.5 minutos. Se adicionan sales de níquel y otros aditivos orgánicos para lograr un efecto similar. Su aplicación también da propiedades diferentes a la superficie tratada,
- Sellado en frio: Se aplica una solución de níquel y fluoruros con un pH de 6 a 6.5 a una temperatura de 25 a 30ºC para que los primeros reaccionen con la alúmina, el tiempo de aplicación varía entre 0.8 y 1.2 minutos por micrón de grosor de la capa de protección. Posteriormente la pieza tratada se sumerge en agua desionizada a 60ºC durante 0.8 a 1.2 minutos por micrón de grosor de la capa para terminar la reacción y retirar el exceso.

Las operaciones conexas de este proceso se ven con más detalle en la sección de "Ejemplos de secuencia de operaciones de tratamientos electroquímicos superficiales".

Impacto ambiental del anodizado

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido, metales pesados como Cu, Fe, Ni, Al, cromo hexavalente (si se usa ácido crómico) y residuos de PFOS (aditivo usado en el baño crómico como aditivo) etc. Los aniones comunes son fluoruros, silicatos, fosfatos, sulfatos y materia orgánica medida como DQO por los aditivos e insumos orgánicos usados, sobre todo en la coloración (MMAMRM, 2009).

Las emisiones a la atmósfera consisten en neblinas ácidas que además contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes. Durante el proceso se sellado se emite vapor de agua (MMAMRM, 2009).

De la filtración del baño se generan lodos que contienen metales pesados y residuos de los electrolitos y otros insumos utilizados en el proceso. Las emisiones de ruido y vibraciones son insignificantes (MMAMRM, 2009).

Si se usan calentadores de combustibles fósiles para los baños se emiten gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado.

Respecto al anodizado (de aluminio) con ácido crómico, la USEPA en el documento AP42 sección 12.20 "Electroplating", presenta la siguiente información respecto a la

generación de contaminantes en las cubas de este tratamiento, emitidos a la atmósfera., que es muy importante en la industria aeronáutica de los Estados Unidos de América para reforzar piezas estructurales sujetas a una gran tensión y corrosión.

Recuadro 94. Emisiones a la atmósfera de compuestos de cromo atrapados en neblinas ácidas formadas y partículas sólidas totales (formadas por gotas de neblina ácida) en el proceso electrolítico de anodizado de aluminio con ácido crómico y con diferentes sistemas de control de emisiones. Adaptado de (USEPA, 2006b)

Proceso	Factor de emisión	
	Compuestos de cromo[2]	***Partículas suspendidas totales[3]***
	(mg/hora-m^2)	(mg/hora-m^2)
Anodizado con ácido crómico	1.4	2.9
-Con bolas de polipropileno	1.2	2.5
-Con supresor de humos	$4.48*10^{-2}$	$9.10*10^{-2}$
-Con supresor de humos y bolas de polipropileno	$1.75*10^{-2}$	$3.71*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado	$6.72*10^{-3}$	$1.40*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado y supresor de humos	$5.25*10^{-4}$	$1.12*10^{-3}$
-Con eliminador de niebla de malla	$3.57*10^{-3}$	$7.70*10^{-3}$
-Con lavador de lecho empacado y eliminador de niebla de malla	$3.78*10^{-4}$	$7.70*10^{-4}$
-Con lavador húmedo, extractor de humedad y filtro de aire de alta eficiencia	$3.36*10^{-4}$	$7.0*10^{-4}$

Referencia: USEPA AP-42 Sección 12.20, 1996

Nota 1 Solamente para cromado de tanques. Los factores representan emisiones sin control a menos que se señale otra cosa. Los factores están en unidades de miligramos por hora por metro cuadrado de área superficial de tanque (mg/hora-m^2).

Nota 2 Compuesto casi totalmente de cromo hexavalente, y debe ser tratado como tal para propósitos de reporte.

Nota 3 Las partículas suspendidas totales incluyen material particulado filtrable y condensable, sin embargo, el material particulado condensable es probable que sea despreciable. Todo el material particulado para fuentes de cromado es probable que sea emitido como PM-10. Los factores estimados se basan en asumir que las emisiones de material particulado consisten totalmente de niebla de ácido crómico.

Nota 4 La información presentada sobre emisiones de compuestos de cromo es clasificada como “D” excepto para el eliminador de niebla de malla que es “E”.

Nota 5 La información presentada sobre emisiones de partículas suspendidas es clasificada como “E”

Cadmiado

Este tratamiento prácticamente se ha dejado de aplicar actualmente debido a su impacto ambiental y a que ya existen aleaciones y recubrimientos de zinc con hierro y zinc con níquel, con las mismas propiedades anticorrosivas (NPI, 2010). Si se llega a aplicar, es para mejorar la soldadura blanda, sobre todo en componentes eléctricos y contactos eléctricos comunes, para la protección de aleaciones de acero, aluminio y titanio y da mayor protección que el zinc (Caberi, 2010). Los baños en los que se aplica este tratamiento son los siguientes (Sandoval, 1998), (MMAMRM, 2009):

- Baño base de cianuro utiliza 20g/l de sosa cáustica, 120g/l de cianuro de sodio, 20 a 30g/l de cadmio y se opera de 25 a 35ºC,

- Baño base fluoroborato utiliza 250g/l de fluoroborato de cadmio, 60g/l de fluorobrato de amonio, 25g/l de ácido bórico y se opera de 20 a 35ºC,
- Baño base de sulfato utiliza de 52 a 85g/l de sulfato de cadmio, de 50 a 120g/l de ácido sulfúrico y se opera de 18 a 30ºC,
- Baño base cloruro utiliza 114g/l de cloruro de cadmio, 112g/l de cloruro de amonio y 180g/l de algún complejante (EDTA, NTA),
- Baño base de nitrato de cadmio para depositar este metal al bajar el pH de la solución al formar ácido nítrico y oxígeno.

Impacto Ambiental del cadmiado

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido o alcalino, metales pesados como Cu, Fe, Cd etc. Los aniones comunes son sulfatos, cloruros, cianuros, fluoratos, compuestos de boro, nitratos y complejantes. Las emisiones a la atmósfera y generación de residuos son insignificantes (MMAMRM, 2009).

Respecto al cadmiado con anodizado (de aluminio) con ácido crómico, la USEPA en el documento AP42 sección 12.20 “Electroplating”, presenta la siguiente información respecto a la generación de contaminantes en las cubas de este tratamiento, emitidos a la atmósfera., que es muy importante en la industria aeronáutica de los Estados Unidos de América para reforzar piezas estructurales sujetas a una gran tensión y corrosión.

Recuadro 95. Emisiones a la atmósfera de contaminantes atrapados en neblinas formadas en el proceso electrolítico de cadmiado con diferentes sistemas de control de emisiones. Adaptado de

Proceso	Contaminante	Factor de emisión	
		(mg/A-hora)	(mg/m^3)
Baño de galvanoplastia de cianuro de cobre con eliminador de niebla de malla	Cianuro	NA	$6.183*10^{-3}$
Tanque de galvanoplastia de sulfato de cobre con lavador húmedo	Cobre	NA	0.185
Tanque de galvanoplastia de cianuro de cadmio	Cadmio	2.592	NA
-Con eliminador de niebla de malla	Cianuro	NA	0.229
-Con eliminador de niebla de malla	Cadmio	NA	$3.206*10^{-4}$
-Con lavador de lecho empacado	Cianuro	NA	0.135
-Con lavador de lecho empacado	Cadmio	NA	$3.893*10^{-3}$
-Con lavador de lecho empacado	Amoniaco	NA	$9.618*10^{-2}$
Tanque de galvanoplastia de níquel	Níquel	40.82	NA
- Con lavador húmedo	Níquel	NA	$1.534*10^{-2}$

Nota 1: La USEPA considera la información proporcionada como factores de emisión clase “E”.

Latonado y acabados en bronce

El latonado es un tratamiento que genera un recubrimiento de valor estético, se aplica en baños con de 8 a 15g/l de cianuro de cobre, de 5 a 30g/l de cianuro de cinc y de 70 a 90g/l de cianuro de sodio, trabajando a pH de 10.

El acabado en bronce se aplica también como recubrimiento estético, especialmente para sustituir al níquel en piezas de bisutería y joyería (libre de níquel) para evitar alergias. Lo hay en dos colores básicos, bronce blanco y bronce amarillo. Los baños de este tratamiento utilizan de 5 a 20g/l de estanato de potasio, de 30 a 45g/l de cianuro de cobre, de 6 a 10g/l de cinauro de zinc y de 90 a 120g/l de cianuro de potasio. Operando de 30 a 50ºC, con un pH de 9.5 a 11.5, una densidad de corriente de 0.5 a 5A/dm^2 y ánodos de Cu-Zn (60-80%, 20-40% respectivamente).

Si se desea un acabado con brillo se adiciona plomo aunque en muchos países se ha prohibido por regulaciones ambientales.

Impacto ambiental del latonado y acabados en bronce

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH alcalino, metales pesados como Cu, Sn, Zn, etc. Los aniones comunes son cianuros y sulfatos (MMAMRM, 2009).

Las emisiones a la atmósfera consisten en vapores neblinas básicas que además contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes (MMAMRM, 2009).

De la filtración del baño se generan lodos que contienen metales pesados y residuos de los electrolitos y otros insumos utilizados en el proceso. Las emisiones de ruido y vibraciones son insignificantes (MMAMRM, 2009).

Estañado

El estañado se utiliza en muchas aplicaciones debido a las propiedades que aporta, no es tóxico, es dúctil, químicamente resistente y de fácil aplicación, lo que lo hace ideal para piezas con formas complejas.

La principal aplicación de este tratamiento superficial es en la fabricación de envases para alimentos, bebidas y aerosoles, circuitos impresos, componentes electrónicos, aparatos eléctricos, utensilios de cocina entre otros.

Los baños de estañado utilizan de 20 a 40g/l de sulfato de estaño, de 35 a 65g/l de fluoroborato de estaño y de 15 a 56g/l de estanato de sodio o de potasio. También se adiciona de 100 a 150g/l ácido sulfúrico y otros aditivos antioxidantes.

Impacto ambiental del estañado

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido, metales pesados como Fe, Sn etc. Los aniones comunes son sulfatos, fluoroboratos (MMAMRM, 2009).

Las emisiones a la en neblinas ácidas o básicas que además contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes (MMAMRM, 2009).

De la filtración del baño se generan lodos que contienen metales pesados y residuos de los electrolitos y otros insumos utilizados en el proceso. Las emisiones de ruido y vibraciones son insignificantes (MMAMRM, 2009).

Metalizado de plástico

Consiste en depositar una capa de metal sobre una película de plástico, el 85% de los metalizados se hace sobre ABS (Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno). La secuencia de metalizado se describe brevemente a continuación (MMAMRM, 2009):

- El baño de lavado de la película se prepara con 40g/l de sosa cáustica y 25g/l de carbonato de sodio,
- El baño de mordentado es el siguiente y consiste en hacer porosa la película de plástico para luego hacer el recubrimiento con mayor agarre. Para ello se utiliza una solución fuertemente oxidante preparada con 400g/l de ácido crómico, 400g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 60 a 70ºC por 5 a 10 minutos,
- Luego, la película se lleva a un baño neutralizador para eliminar los restos de cromo hexavalente, éste utiliza de 2 a 4g/l de un agente reductor y opera de 25 a 35ºC por 1 a 3 minutos,
- Después se realiza el baño de catalizado en donde se activa la superficie mediante el uso de ácido clorhídrico al 37% (20 a 25% del volumen de la solución), de 4 a 8g/l de sales de estaño, de 0.05 a 0.16g/l de sales de paladio a una temperatura de 25 a 30ºC durante 3 a 6 minutos,
- Luego, la película se somete a un baño denominado de acelerado, que utiliza soluciones diluidas ácidas o alcalinas para eliminar el exceso de estaño añadiendo de 50 a 60g/l de una mezcla de ácidos orgánicos operando a una temperatura de 54 a 60ºC durante 2 a 3 minutos,
- El recubrimiento del metal no electrolítico se realiza preferentemente con níquel aunque también se utiliza cobre para ayudar a fijar el recubrimiento electrolítico posterior. Este se prepara con 15 a 30g/l de sulfato/cloruro de níquel, de 35 a 70g/l de hipofosfito de sodio, de 5 a 10g/l de una mezcla de ácidos orgánicos y estabilizadores y se opera de 24 a 38ºC por 7 a 10 minutos,
- El recubrimiento electrolítico se hace con cobre ácido o un baño previo tipo “flash” de níquel, seguido de otro baño de níquel y finalmente de cromo. El baño de cobre ácido se prepara con 180 a 250g/l de sulfato de cobre, 60 a 90g/l de ácido sulfúrico, de 60 a 120mg/l de coluros y se opera de 25 a 30ºC.

Para este tratamiento no se utilizan tratamientos físicos, ni desengrase ni pretratamientos superficiales por lo regular.

Impacto ambiental del metalizado de plástico

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido o alcalino, metales pesados como Cu, Ni, cromo hexavalente, Sn etc. Los aniones comunes son cloruros, sulfatos (MMAMRM, 2009).

Las emisiones a la atmósfera consisten en neblinas ácidas que además contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes. De la filtración del baño se generan lodos que contienen metales pesados y residuos de los electrolitos y otros insumos utilizados en el proceso. Las emisiones de ruido y vibraciones son insignificantes (MMAMRM, 2009).

Electro pulido

Es un tratamiento electroquímico superficial usado para pulir, desbarbar y limpiar metales como acero, acero inoxidable, aleaciones de cobre y aluminio entre otros. Se usa en la industria siderúrgica, de metales no ferrosos, metalmecánica y de envases para alimentos entre otros.

En este tratamiento, la pieza a tratar es el ánodo y su superficie se oxida de forma controlada para lograr el brillo y limpieza requerida. Para aplicarla se utilizan mezclas de ácidos como electrolitos, los principales son de 800 a 900g/l de ácido sulfúrico, de 800 a 900g/l de ácido sulfúrico. Además pueden añadirse otros ácidos según se necesite como de 50 a 80g/l de ácido nítrico, de 20 a 30g/l de ácido crómico, de 10 a 20g/l de ácido cítrico y otros aditivos orgánicos (20 a 30g/l) y se opera de 80 a 90ºC por dos a tres minutos con una densidad de corriente de 10 a 50A/dm^2 (MMAMRM, 2009)

Para el pulido químico del aluminio se utilizan de oa 100g/l de ácido sulfúrico, de 400 a 600g/l de ácido fosfórico, de 600 a 800g/l de ácido nítrico y se opera a más de 80ºC. Para el electropulido del aluminio se utilizan de 60 a 100g/l de ácido sulfúrico, de 750 a 1,275g/l de ácido fosfórico, de 600 a 800g/l de ácido crómico operando a más de 80ºC (MMAMRM, 2009).

Impacto ambiental del electro pulido

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido, metales pesados procedentes de la pieza a proteger como Cu, Fe, Ni etc. Los aniones comunes son sulfatos, cromatos, citratos, fosfatos, nitratos. Las emisiones a la atmósfera consisten en vapores ácidos. Los residuos sólidos constan del baño de electro pulido agotado y contaminado con metales (MMAMRM, 2009).

Pasivado

Como ya se vio, es un tratamiento posterior que sirve para aumentar la protección contra la corrosión. Existen diferentes tipos de baño de pasivado según su composición, temperatura y pH. Los más utilizados son los amarillos y los azules y en menor escala los verdes y los negros (MMAMRM, 2009).

Se utiliza mucho después del cincado ya que este metal se oxida progresivamente. También se utiliza después del latonado y del niquelado ya que en estos casos, la capa protectora suele tener poros que la hacen más susceptible a ataques. Los

pasivados crómicos amarillo, verde y negro trabajan con base ácida mientras que el azul utiliza cromo trivalente (MMAMRM, 2009).

El baño de pasivado azul utiliza de 0.5 a 2g/l de cromo trivalente y de 2 a 7g/l de fluoruros. El baño de pasivado verde utiliza de 20 a 25g/l de cromo hexavalente y de 30 a 35g/l de fosfatos, el pasivado amarillo usa de 3 a 5g/l de cromo hexavalente y de 0.5 a 2g/l de cloruro de sodio y el pasivado negro usa de 10 a 15g/l de cromo hexavalente, de 1 a 2g/l de nitrato de plata y 10g/l de ácido acético (MMAMRM, 2009).

Impacto ambiental del pasivado crómico

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido, metales pesados que incluyen cromo trivalente o hexavalente y residuos de PFOS (si se utiliza). Los aniones comunes son fosfatos, nitratos y cloruros. Las emisiones a la atmósfera consisten en vapores de ácidos (MMAMRM, 2009).

Sellado

Es un tratamiento ligero aplicado generalmente después del pasivado crómico para mejorar aún más las propiedades anticorrosivas que aportan los tratamientos anteriores. Al cerrar o tapar los poros de la superficie con sustancias inorgánicas como silicatos y otras más se reduce el área susceptible de ser atacada y la vulnerabilidad de las zonas más débiles. El baño de sellado utiliza de 20 40g/l de silicatos y de 10 a 20g/l de resinas acrílicas modificadas. Algunos baños pueden incluir también de 20 a 30g/l de níquel y se opera de 20 a 60ºC, con un pH de 9.5 a 10.5 (MMAMRM, 2009).

Impacto ambiental del sellado

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH alcalino, metales pesados que incluyen Ni y otros. Los aniones comunes son silicatos y residuos orgánicos si se usan resinas. Las emisiones a la atmósfera consisten en vapores de agua que se traducen en pérdidas de este insumo si no se cuenta con sistemas de recuperación (MMAMRM, 2009).

Lacado electrolítico

Es otro tratamiento posterior que se utiliza mucho para mejorar la protección contra la corrosión de acabados estéticos con metales preciosos (plata, oro, latón). También se usa como alternativa a los revestimientos electrolíticos de alto costo o dificultad técnica como los de oro o bronce.

Estos baños requieren de mucho mantenimiento para evitar la acumulación de ácidos orgánicos y metales, por lo general se implementa un sistema de ultrafiltración el cual eleva el costo y cuidados adicionales. El baño utiliza de 10 a 15% de un

compuesto base acrílico o de acrílico uretano, de 5 a 15% de solventes orgánicos y se opera de 25 a 30ºC con un voltaje de 30 a 80V pudiendo llegar a los 200V y con una densidad de corriente de 0.05 a 0.5A/dm^2.

Impacto ambiental del lacado electrolítico

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH ácido, metales pesados, materia orgánica. Las emisiones a la atmósfera suelen incluir COVs. Los residuos sólidos incluyen al baño contaminado o agotado (MMAMRM, 2009).

Desmetalizado

Esta operación va enfocada a eliminar los recubrimientos de piezas rechazadas o de los contactos de los bastidores sin dañar el metal base (al menos esa es la intención). El desmetalizado puede ser electrolíticos (generalmente anódicos) o químicos. Los primeros usan diferentes electrolitos, los segundos por lo regular usan cianuros y agentes complejantes fuertes que después se convierten en un problema en la planta de tratamiento de aguas.

El desniquelado de bastidores se puede realizar por vía electrolítica, química e incluso por vía mecánica, según el caso. El baño químico utiliza de 600 a 850g/l de ácido nítrico y se opera a 25ºC. El baño electrolítico utiliza de 20 a 100g/l de una mezcla de nitratos, bromuros, cianuros y acetatos y se opera de 40 a 60ºC. La acción mecánica utiliza discos de abrasivos para desgastar hasta retirar la capa de níquel no deseada.

El descromado se hace vía electrolítica en un medio fuertemente alcalino y complejante. El baño requiere de 50 a 100g/l de hidróxido de sodio y de 2 a 10g/l de complejantes, operando de 40 a 60ºC

Impacto ambiental del desmetalizado

El principal impacto esta en las descargas de agua con contaminantes que suelen incluir pH alcalino o ácido, metales pesados como Ni, Cr, Fe, Sn, Cu, Zn, Cd entre otros. Aniones como cianuros, nitratos y otros según los agentes acomplejantes. Las emisiones a la atmosfera pueden incluir vapores y neblinas con pequeñas gotas de la solución utilizada. Los residuos sólidos incluyen al baño contaminado o agotado (MMAMRM, 2009).

Impacto ambiental de los tratamientos de superficie (consideraciones generales)

Además de la generación de aguas contaminadas con metales pesados (Ni, Cr, Fe, Zn, Cd, Cu, Sn, Co, Mn etc.) múltiples aniones (Cl, PO_4, SO_4, SO_3, BO_3, CN, NO_3, SiO_3, CrO_4 entre otros). Complejos metálicos, materia orgánica (DQO), partículas suspendidas y residuos de aditivos particulares como el PFOS entre otros

contaminantes previamente descritos en cada caso. Las nieblas generadas, también mencionadas, tienen características especiales que son comunes a todos los baños de este tipo que vale la pena comentar de forma general.

Las nieblas se generan debido a la generación de gases en la cuba como el hidrógeno y oxígeno (y otros en algunos casos) en los ánodos y/o cátodos por reacciones paralelas ocurridas. Cuando las burbujas de gas suben hacia la superficie y escapan a la atmósfera, acarrean una porción considerable de solución generando neblinas. La tasa de emisión es una función de la actividad química o electroquímica en el tanque y se incrementa (generalmente) con la concentración, la temperatura, la densidad de corriente provista y la agitación de la solución. La adición de aire en el seno del líquido también incrementa la generación de nieblas. Otras emisiones al aire se generan en etapas de preparación de la superficie como el limpiado alcalino (nieblas alcalinas), decapado ácido (nieblas ácidas), desengrasado con vapor y con solventes (COVs) (USEPA, 2006b).

La generación de neblinas de las cubas de proceso depende en gran medida de la eficiencia del proceso de deposición de material de recubrimiento en la superficie correspondiente, del grado de inyección o presencia de aire u otros gases en el seno del líquido y de la agitación mecánica. Para el caso de muchos baños, la eficiencia catódica tiene una eficiencia alta por lo que las nieblas formadas son mínimas o incluso insignificantes. Sin embargo, algunos tratamientos, esta eficiencia es particularmente baja (como el caso de los baños de cromo), llegando a ser del 10% al 20%. En la descripción del impacto ambiental de los baños descritos se hace el señalamiento de aquellos baños que presentan nieblas considerables, como es el caso aquellos que son de cromado (USEPA, 2006b).

Los equipos de control más utilizados para el control de neblinas provenientes de estos baños son los eliminadores de nieblas de mallas, lavadores húmedos, de lecho empacado, de flujo centrífugo y supresores de humos. Dadas las propiedades corrosivas de las neblinas (particularmente las de ácido crómico) estos dispositivos de control de emisiones son manufacturados con fibra de vidrio y/o PVC (USEPA, 2006b).

La USEPA en su documento AP42 sección 12.20 “electroplating” presenta las siguientes ecuaciones para la estimación de la masa de metales emitidos en las neblinas sin considerar sistemas de control:

$$\mathrm{EF_m} = 3.3\mathrm{X}10^{-7}\left(\frac{\mathrm{EE_m}}{\mathrm{e_m}}\right)\mathrm{C_m}\mathrm{D_m}$$

Donde “EF_m” es el la masa del metal emitido en granos por pie cúbico estándar seco (grains/dscf). “EE_m” es el equivalente electroquímico del metal “m” en amperes-hora/mil por pie cuadrado de superficie recubierta. (A-hr/mil-ft^2). “Em” es la eficiencia catódica del metal “m” en porcentaje (0 a 100%). Cm es la concentración del metal “m” en el baño en onzas por galón (oz/gal). Dm es la densidad de corriente para el

metal “m” en amperes por pie cuadrado.

Nota 1: Un “mil-ft^2” corresponde a una capa de 25.4µm de grosor por un pie cuadrado de área. Un mil es la milésima parte de una pulgada (2.54cm).
Nota 2: Un “grain” o grano es una unidad de masa que equivale a 64.798mg y proviene del antiguo sistema ingles de medidas, actualmente se utiliza todavía en balística para medir la masa de propelentes y balas y en arquería para designar el peso de las flechas entre otros.

Para el caso de emisiones con sistema de control, se puede usar la ecuación anterior y luego considerar la eficiencia del sistema de control para dar la emisión real. Otra forma es utilizar la siguiente ecuación que relaciona las emisiones del metal “m” (en otros tratamientos como el cincado por ejemplo) en función de las generadas por el proceso de cromo duro:

$$\mathrm{EF_m} = 0.028\mathrm{EF_{cr}C_m}$$

Donde EF_m y C_m se definen como en la ecuación anterior y EF_{cr} es la emisión en granos por pie cúbico estándar seco (grains/dscf) del proceso de cromo duro. (la deducción de esta ecuación se explica a partir de un baño típico de cromo duro en el AP42-12.20 “electroplating background report” por si el lector necesita una mayor explicación).

Para calcular la contribución a las emisiones por el burbujeado de aire, se proponen la siguiente ecuación:

$$\mathrm{E_2} = \frac{1.9\sigma}{\mathrm{R_b}}\left[\frac{(1-2\mathrm{a}+9\mathrm{a}^2)^{0.5}+(\mathrm{a}-1)}{(1+3\mathrm{a})-(1-2\mathrm{a}+9\mathrm{a}^2)^{0.5}}\right]^{0.5}$$

$$a = \frac{0.072R_b^2}{\sigma}$$

Donde E2 es la emisión en granos de neblina por ft^3 de gas de burbujeo o aireación (grains/ft^3) considerando que la velocidad del sonido es de 1,140ft/s (en el aire, a una atmósfera de presión a nivel del mar), con una aceleración gravitatoria de 32.2ft/s^2, con una densidad del agua de 62.4lb/ft^3 y una densidad del aire de 0.0763lb/ft^3 (gas usado para burbujear) y σ es la tensión superficial del liquido en la cuba emisora en libras fuerza por pie (lb_f/ft) y Rb es el radio promedio de las burbujas en pulgadas (in). Las dos últimas variables son las que se tienen que medir para hacer el cálculo anterior.

La ecuación anterior también se puede utilizar para hacer el cálculo de baños químicos. Tampoco contempla el efecto de los sistemas de control aunque conociendo su eficiencia se puede incluir su efecto al resultado obtenido. El autor advierte (la USEPA) que todo este juego de ecuaciones no ha sido validado mediante pruebas múltiples de emisión y su uso debe de ser con cautela. También se aclara

que estas ecuaciones no funcionan si el aire de burbujeo se aplica a varios tanques desde un dispositivo común de control.

En el siguiente recuadro se resumen los equivalentes electroquímicos de diversos metales usados en este tipo de tratamientos.

Recuadro 96. Equivalentes electroquímicos para diversos iones de metales usados en baños de tratamiento electrolíticos. Tomado de (USEPA, 2006b)

Metal	Peso atómico	Gravedad específica	Número de valencia	Equivalente electroquímico en A-hr/mil-ft2
Cadmio	112.4	8.64	2	9.73
Cromo	52.01	7.1	6	51.8
			3	25.9
Cobre	63.57	8.92	2	17.7
			1	8.84
Oro	197.2	19.3	3	18.6
			2	12.4
			1	6.2
Indio	114.76	7.31	3	12.1
Hierro	55.84	7.9	2	17.9
Plomo	207.2	11.3	2	6.9
Níquel	58.69	8.9	2	19.0
Paladio	106.7	12	4	28.6
			3	21.4
			2	14.2
Platino	195.23	21.4	4	27.6
				13.85
Rodio	102.9	12.5	4	30.8
			3	23.1
			2	15.37
Plata	107.97	10.5	1	6.16
Estaño	118.7	7.3	4	15.6
			2	7.82
Zinc	65.37	7.1	2	13.7

Nota importante: En los tratamientos de galvanizado por inmersión en metales fundidos, el uso de ácidos y compuestos de cloro (como el lavado con HCl, decapado con NH_4Cl y Zn) más las altas temperaturas del baño (por ejemplo, el baño de zinc caliente es a 450ºC aproximadamente), pueden generar dioxinas y furanos, sin embargo, este tipo de tratamientos se consideran parte de la industria metalúrgica y no química (PNUMA, 2005).

LAVADO Y SU IMPORTANCIA EN EL IMPACTO AMBIENTAL

El lavado es la operación que acompaña a todos los procesos de tratamiento químico y electroquímico y es crucial, ya que evita la contaminación de un baño por los electrolitos e insumos provenientes del otro y detiene la acción de un tratamiento para poder empezar otro o terminar la secuencia (MMAMRM, 2009).

La cantidad de agua utilizada para hacer un lavado adecuadamente depende de las dimensiones de los sistemas de manejo y tratamiento de efluentes y de ser el caso, para la recuperación de reactivos. (MMAMRM, 2009) Esta cantidad depende de muchos factores y en función del diseño y el margen de seguridad calculado y/o deseado, ser consideradamente mayor que el mínimo necesario. El principal factor que influye en la cantidad de agua usada es el arrastre de la solución, que a su vez depende de la forma y rugosidad de la pieza tratada, de la viscosidad de la solución y otras variables fisicoquímicas de ésta (MMAMRM, 2009).

Los sistemas de lavado existentes en la industria son, de forma breve y general, los siguientes:

- Lavado simple. Se compone de una sola cuba de lavado con agua corriente y se sitúa después de la cuba de tratamiento. El flujo de agua de reposición (o de lavado) es relativamente alto,
- Lavado en etapas. Hay varias configuraciones, la principal es en cascada o en serie. El agua en este sistema se introduce a contracorriente (de la pieza a enjaguar) por la última cuba y fluye de esta a la siguiente hasta la primera, así se mantiene una diferencia de concentraciones que favorece la transferencia de masa que ayuda mucho a eliminar los contaminantes. El flujo de agua de reposición (o de lavado) es considerablemente menor que el primer caso,
- Lavados de estanque de recuperación. Consiste en un prelavado que sirve para retener la mayor parte del arreste del baño de tratamiento y poder aprovechar las materia primas, esta cuba no tiene flujo de agua de reposición y se renueva periódicamente. Estos sistemas de lavado se pueden ubicar al lado de cubas de proceso calientes, en donde la solución recuperada se usa para reponer las pérdidas por evaporación.

Arrastre

El arrastre es la cantidad de líquido que moja a las piezas y los soportes usados durante el proceso de tratamiento superficial. Este fenómeno que es en esencia muy complejo genera tres aspectos muy importantes que determinan la mayor parte del impacto ambiental de este sector y son, de forma muy breve, los siguientes (MMAMRM, 2009):

- Sustracción de parte de la solución del baño de proceso con todos los electrolitos, reactivos y productos químicos generados, lo que se traduce en la pérdida de insumos y materias primas del industrial,
- Necesidad de la implementación de cubas de lavado para evitar la contaminación de un proceso con los residuos de otro, lo que genera un volumen considerable de aguas de desecho,
- Contaminación ligera de baños ya que muchas veces es impráctico llevar a cabo una remoción total de componentes de un tratamiento o etapa anterior.

Como ya se dijo, el arrastre es un fenómeno muy complejo si se ve con detalle, de

forma práctica se ha relacionado con las características de los baños (a nivel de tratamientos, no de propiedades fisicoquímicas), el tipo de soporte utilizado (bastidor o tambor), el área tratada y el tipo de superficie (plana o conformada).

El Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino del Gobierno de España, siguiendo la iniciativa de "Mejores Técnicas Disponibles", de la ley de prevención y control integrados de la contaminación y los documentos de referencia Europeos para las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación (conocidos como documentos BREF) ha publicado recientemente una "Guía de las mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas" que proporcionan información que en el sentido expresado, sirven para estimar de forma rápida y practica, las pérdidas por arrastre de las principales cubas usadas para los distintos tratamientos de superficie, los cuales se muestran a continuación (MMAMRM, 2009).

Recuadro 97. Pérdidas por arrastre de las principales cubas de tratamiento químico/electroquímico de superficie utilizando bastidores como soporte utilizado. Tomado de (MMAMRM, 2009)

Tipo de baño	Arrastre en l/m^2 de superficie total de piezas planas	Arrastre en l/m^2 de superficie total de piezas conformadas
Cinc ácido	0.06	0.17
Cinc cianurado	0.05	0.14
Cobre ácido	0.05	0.14
Cobre cianurado	0.04	0.11
Níquel (Watts)	0.05	0.14
Cromo (200 a 250g/l)	0.05	0.14
Cromo (350 a 400g/l)	0.18	0.53
Latón cianurado	0.04	0.11
Plata cianurada	0.05	0.14
Desengrase (en general)	0.04	0.11
Decapado (en general)	0.04	0.11
Anodizado de aluminio	0.05	0.13
Mordentado de aluminio	0.08	0.19
Cromatizados y pasivados	0.04	0.11
Promedio	0.06	0.16

De forma general y aceptada por la industria (Española al menos), se toma un valor de base genérico de 0.15l/m^2 (este valor, sustituye los proporcionados en el recuadro anterior cuando no es posible usar su información o en cálculos más generales).

Para el caso del arrastre producido en tambores, la estimación es más complicada compara con la de un bastidor ya que hay variables adicionales (RPM, diámetro de los orificios etc.) por lo que se informa de un intervalo (a título informativo) de perdidas por arrastre de 0.05 a 0.10l/kg de piezas tratadas (MMAMRM, 2009).

Razón de dilución

Otro concepto muy importante para entender esta industria es la razón de dilución que mide la calidad del lavado en cuestión y puede (o debe) establecerse en cada

proceso de lavado como una referencia de este atributo, ya que tiene repercusiones importantes en cuanto a los costos de operación, consumo de reactivos y generación de corrientes de desecho (MMAMRM, 2009).

La razón o tasa de dilución se expresa en la siguiente ecuación:

$$\mathrm{Rd} = \frac{\mathrm{C_o}}{\mathrm{C_r}} = \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{q}}$$

Donde “Co” es la concentración inicial del parámetro en el baño del tratamiento, “Cr” es la concentración del baño de lavado, “q” es flujo de arrastre (l/h), “Q” es el flujo del agua de reposición (l/h), “Rd” es la razón o tasa de dilución. Esta ecuación se aplica para cada contaminante presente en el proceso (MMAMRM, 2009).

Si a la expresión se reacomoda, es útil para calcular el flujo de agua de lavado (con una concentración del contaminante de interés determinada) necesaria para mantener una razón de dilución (calidad) en la cuba de lavado (entre mayor sea Rd mayor es la calidad del lavado). La expresión es la siguiente (MMAMRM, 2009):

$$\mathrm{Q} = \mathrm{qRd} = \mathrm{q}\frac{\mathrm{C_O}}{\mathrm{C_r}}$$

Esta expresión se puede ver también como que QCr es la masa del contaminante que sale del baño de lavado y qCo es la masa del contaminante que entran a la cuba de lavado. Para mantener la concentración de la cuba de lavado, ambas tienen que ser iguales. (Para mantener el volumen constante de la cuba de lavado, el flujo de agua de reposición es igual a flujo de agua de salida. En este cálculo hay que tomar en cuenta las pérdidas por evaporación y neblinas generadas).

La “Guía de las mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas” proporciona la siguiente información sobre valores de Rd de operaciones de esta industria.

Recuadro 98. Valores de estándares de calidad de lavado en operaciones y procesos de tratamientos superficiales diversos. Tomado de (MMAMRM, 2009)

Tipo de proceso	**Intervalo de Rd encontrado en lavados de**
Preparación (decapado, desengrase)	500 a 5,000
Acabados multicapa y la mayor parte de lso baños de deposición	5,000 a 10,000
Pasivado (cromo hexavalente)	1,000 a 2,000
Fosfatizado (con hierro), anodizado de aluminio	2,000 a 5,000
Lavados finales críticos	Más de 10,000

Para determinar la concentración máxima permitida en una cuba de lavado, el flujo de agua de reposición o la calidad de lavado (real) se evalúa la concentración de alguno de los contaminantes o elementos característicos de ese proceso o a algún

contaminante que interfiera de manera importante con el proceso o que tenga un severo impacto ambiental (MMAMRM, 2009). Pueden existir varios Rd a tomar en cuenta y la propia empresa puede fijar sus propios estándares.

Consumo de agua

Como ya se ha mencionado, el principal impacto ambiental en materia de agua relacionado con los recubrimientos electrolíticos superficiales, proviene de los grandes volúmenes consumidos y de la presencia de contaminantes sumamente tóxicos en ella.

La calidad del agua afecta directamente a los procesos descritos anteriormente por ser ésta el medio en el cual se generan las reacciones electroquímicas de interés y la sensibilidad de ellas a los contaminantes comunes en el agua (sales de diversos tipos).

El agua se consume en los baños, que es donde se llevan a cabo las diferentes técnicas y en los enjuagues, los cuales son en muchos casos, más abundantes que los baños (de tratamiento) propios.

Respecto a la cantidad relativa de agua utilizada en el enjuague, respecto al total, ésta llega a ser alrededor del 95% (FUNDES, 2003b), para las diferentes técnicas y procesos de tratamiento, existen razones de dilución (concentración del contaminante o parámetro X en el baño Y entre la concentración del mismo contaminante o parámetro X en el enjuague) llegan a ser entre 500 a 50,000. Muchas empresas utilizan estos parámetros para determinar la eficiencia de su proceso (FUNDES, 2003b).

Respecto al volumen de agua utilizado, de acuerdo con un estudio publicado por el departamento de medio ambiente del Reino Unido, se tienen las siguientes convenciones dadas en metros cúbicos de agua utilizada por metros cuadrados de superficie tratada por año (DOE-UK, 2005).

Superior: $0.066 m^3/m^2$
Promedio $0.175 m^3/m^2$
Inferior $0.525 m^3/m^2$

Si una empresa gasta un valor igual o mayor a 0.525 m^3/m^2 se encuentra dentro de las que gastan mucha, si está entre 0.525 m^3/m^2 y 0.175 m^3/m^2 está por debajo del promedio, si gasta entre 0.175 m^3/m^2 y 0.66 m^3/m^2 está por encima del promedio y si consume menos de 0.66 m^3/m^2 es de las que consumen poco agua (DOE-UK, 2005).

Finalmente en términos absolutos, el tamaño de los establecimientos y la cantidad de metros cuadrados de superficie que tratan es muy variado, existen plantas que utilizan desde unos pocos miles de metros cúbicos hasta decenas de miles de ellos, solo por mencionar como impacta en la eficiencia de utilización del agua, una planta que consume al año $58,000 m^3$ habrá tratado $100,000 m^2$ de superficie con

aprovechamiento de 0.58 m^3/m^2 (alto consumo, de los peores), si su aprovechamiento es de 0.290m^3/m^2 habrá tratado (producido) el doble de área, o sea, 200,000m^2 y su consumo estará abajo del promedio (bueno) y si el aprovechamiento es de 0.058 m^3/m^2, la superficie tratada será de 1,000,000m^2 (de los mejores), todo esto según los criterios anteriormente expuestos.

SECADO

Después de la secuencia de tratamientos recibida, las piezas deben de secarse rápidamente para evitar la formación de manchas y la posible corrosión causada por los residuos de químicos usados. Actualmente se utilizan los siguientes sistemas de secado (MMAMRM, 2009):

- El secado con agua caliente consta de enjuagar las piezas en agua caliente desionizada (para evitar manchas) para luego dejarlas secar en condiciones atmosféricas. La temperatura se debe de controlar según las limitaciones del material a secar y el tratamiento recibido, generalmente se trabaja con agua de 60 a 90ºC. Esta forma de secado es energéticamente muy ineficiente,
- El secado con aire caliente es muy usado en la industria, las piezas mojadas se pasan a una cuba final en donde se hace circular aire caliente a temperaturas entre 60 y 80ºC, éste se genera utilizando intercambiadores de calor que operan con vapor o de aceite o gases de combustión,
- En centrífugas cuando la pieza o conjunto de ellas lo permite.

De esta etapa se generan gases de combustión que dependen del combustible utilizado, ruido, vapor de agua y por lo general se tiene un consumo energético considerable dado la baja eficiencia energética.

EJEMPLOS DE SECUENCIA DE OPERACIONES TRATAMIENTOS QUÍMICOS SUPERFICIALES

Por la naturaleza de esta industria, se han descrito las diferentes partes, etapas y operaciones conexas que incluyen un proceso o tratamiento completo, para dar una idea más completa, en esta parte del presente documento, se muestra una secuencia completa de algunos tratamientos ampliamente usados en la industria a manera de ejemplo. El impacto ambiental se puede inferir a partir de la descripción previa de las diversas etapas que se mencionan.

Fosfatizado cristalino

Antes de aplicar un tratamiento de este tipo, se debe de asegurar que la superficie está limpia. Primero se hace una **limpieza mecánica**, que consiste en aplicar a presión arena o bicarbonato de sodio y si es necesario, se lleva a cabo un **desengrase** que se elimina residuos de aceites y grasas, utilizando gasolinas, solventes orgánicos como el keroseno, tricloroetileno, tricloroetano, cloruro de metileno y triclorofluoretano, aceites minerales y diversos glicoles, posteriormente se lleva a cabo un **enjuague** para eliminar los restos de los solventes utilizados

(FUNDES, 2003), (Interempresas, 2003).

Posteriormente se aplica una **solución acondicionadora** que contiene generalmente de 15 a 20% en peso de ácido fosfórico (para evitar la formación de algún otro fosfato) y otros agentes humectantes para remover pequeños rastros de óxidos y producir el efecto de "grabado" (etching) en la superficie. (FUNDES, 2003), (IPN-UPDCE, 2006).

Posteriormente, se aplica una solución de **fosfatizado,** compuesta por ácido fosfórico de 0.5% a 2% en peso, favoreciendo las reacciones que crean una capa de fosfato cristalino (IPN-UPDCE, 2006).

Existen recubrimientos extremadamente delgados de hasta 10mg/ft^2, los recubrimientos normales para base de pintura van de los 150 a los 600mg/ft^2, los llamados de zinc "pesado" alcanzan los 3,000mg/ft^2 y los de manganeso llegan a los 4,000mg/ft^2, las aplicaciones por inmersión en trenes o secuencias de baños de tratamiento alcanzan un mayor espesor que las aplicaciones por rociado (IPN-UPDCE, 2006).

Luego de formar la capa de fosfatizado, generalmente se pasa la pieza a una **primera etapa de enjuague**, en donde se aplica agua en exceso para retirar los residuos de los reactivos y productos químicos formados, posteriormente se aplica un segundo enjuague "acido", también conocido como **sellado,** que es una solución a base de ácido fosfórico y/o crómico (en ocasiones algún otro) y/o con algún activador, comercialmente los selladores que se utilizan se denominan crómicos o no crómicos según el contenido de este ácido y sus compuestos (IPN-UPDCE, 2006).

Después del baño de fosfatizado generalmente se sigue con otro de **lavado** para retirar los rastros de los reactivos utilizados. Cuando se depositan varias capas de fosfato, se tienen baños con un **enjuague "sensibilizador**" que ayudan a retirar los restos de la tina anterior y principalmente a facilitar el anclaje de la siguiente capa, las temperaturas de trabajo varían en cada caso, comúnmente se trabaja con soluciones de entre 15 y 70ºC aunque en algunos casos se trabaja con soluciones en ebullición (95 a 100ºC), en el caso de las etapas de enjuague es frecuente encontrar temperaturas de 30ºC, el pH también varia en soluciones ácidas de 3.5 a 5, los tiempos utilizados en cada tratamiento varían según el tratamiento (no según la pieza) entre 1'40'' a 12' (IPN-UPDCE, 2006).

Luego de recibir el último enjuague, la pieza se pasa a una etapa de **secado** en donde se utiliza aire caliente, para el caso de la aplicación por rociado (que sigue los mismos pasos, únicamente las soluciones se rocían sobre las piezas en lugar de llevar las piezas a una serie de baños de solución) el secado generalmente se omite (IPN-UPDCE, 2006).

EJEMPLOS DE SECUENCIA DE OPERACIONES EN TRATAMIENTOS ELECTROQUÍMICOS SUPERFICIALES

Por la naturaleza de esta industria, se han descrito las diferentes partes, etapas y operaciones conexas que incluyen un proceso o tratamiento completo, para dar una idea más completa en esta parte del presente documento, se muestra una secuencia completa de algunos tratamientos ampliamente usados en la industria a manera de ejemplo. El impacto ambiental se puede inferir a partir de la descripción previa de las diversas etapas que se mencionan.

Niquelado

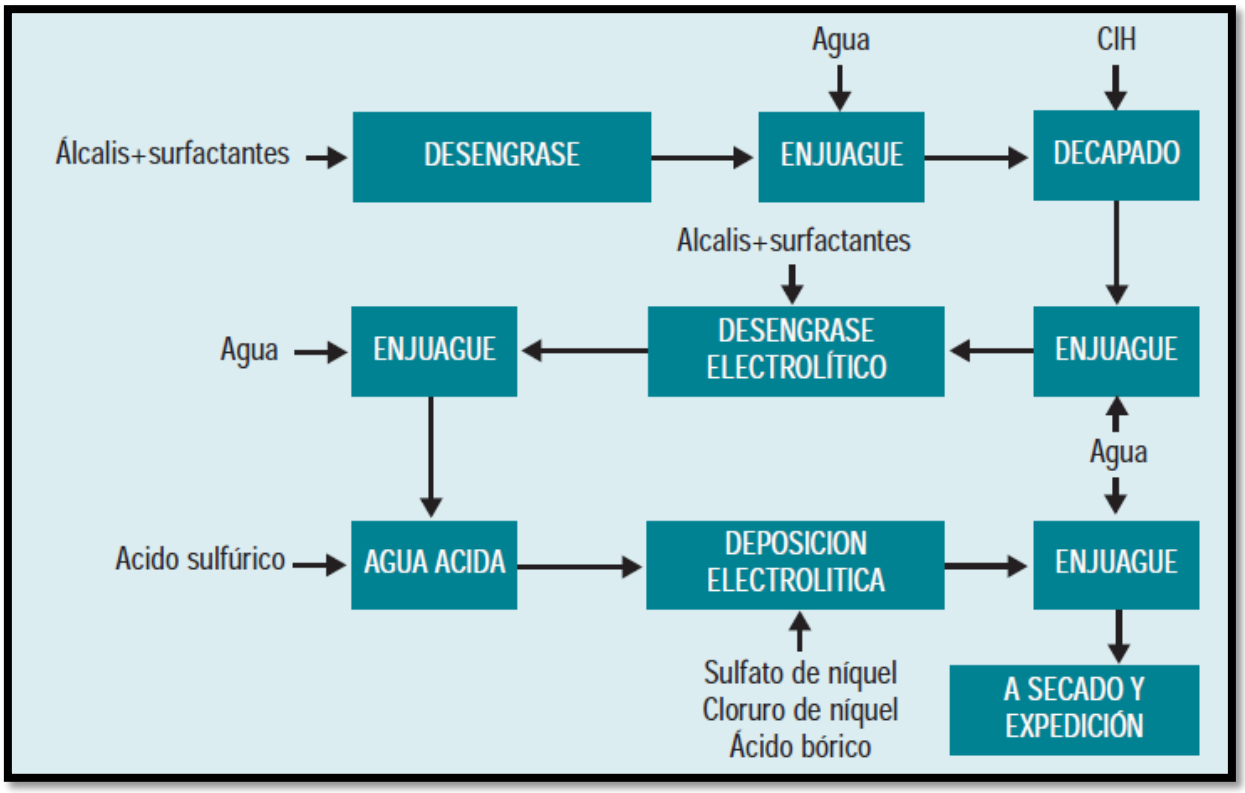


Figura 161. Proceso de niquelado y operaciones conexas típicas. Tomado de (Fundación Entorno, 2000)

El desengrase se lleva a cabo generalmente usando NaOH y surfactantes diversos, una vez terminada esta etapa se la pieza se enjuaga.

El decapado se realiza con una solución de diversos compuestos de tipo ácido para aumentar el anclaje de la capa de Ni al sustrato (la pieza). Después de esta operación se realiza otro enjuague para eliminar los restos de los compuestos químicos usados.

Este proceso, por lo regular requiere de una etapa de desengrase electrolítico, en donde se aplica una solución básica de álcalis y surfactantes y una corriente eléctrica que sirve para garantizar que la superficie sea adecuada para el niquelado posterior. Después la pieza se enjuaga adecuadamente y se complementa con un lavado con ácido sulfúrico para eliminar los óxidos superficiales que se pudieron haber formado.

El proceso de niquelado se realiza como se explicó, las sales usadas varían según la aplicación en particular (sulfatos, cloruros, fosfitos etc.) con diversos ácidos. Después la pieza se enjuaga y se lleva a secado.

Cromado

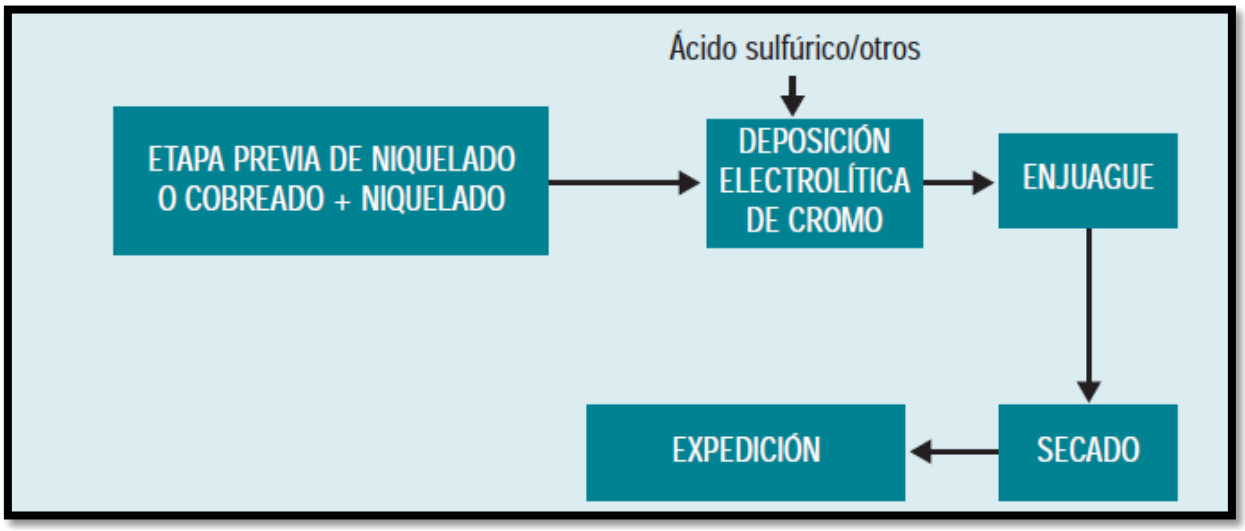


Figura 162. Proceso de cromado y operaciones conexas típicas. Por lo general la pieza a proteger proviene de procesos de terminado anteriores (cobreado y/o niquelado). Tomado de (Fundación Entorno, 2000)

Puesto que la acción oxidante del baño de cromado es muy fuerte, por lo general no se necesitan de pre tratamientos, además, si la pieza viene de un proceso de terminación anterior (niquelado por ejemplo), ésta llega enjuagada y lista para recibir el cromado. Después de ésta última se enjuaga y se seca.

Cobreado

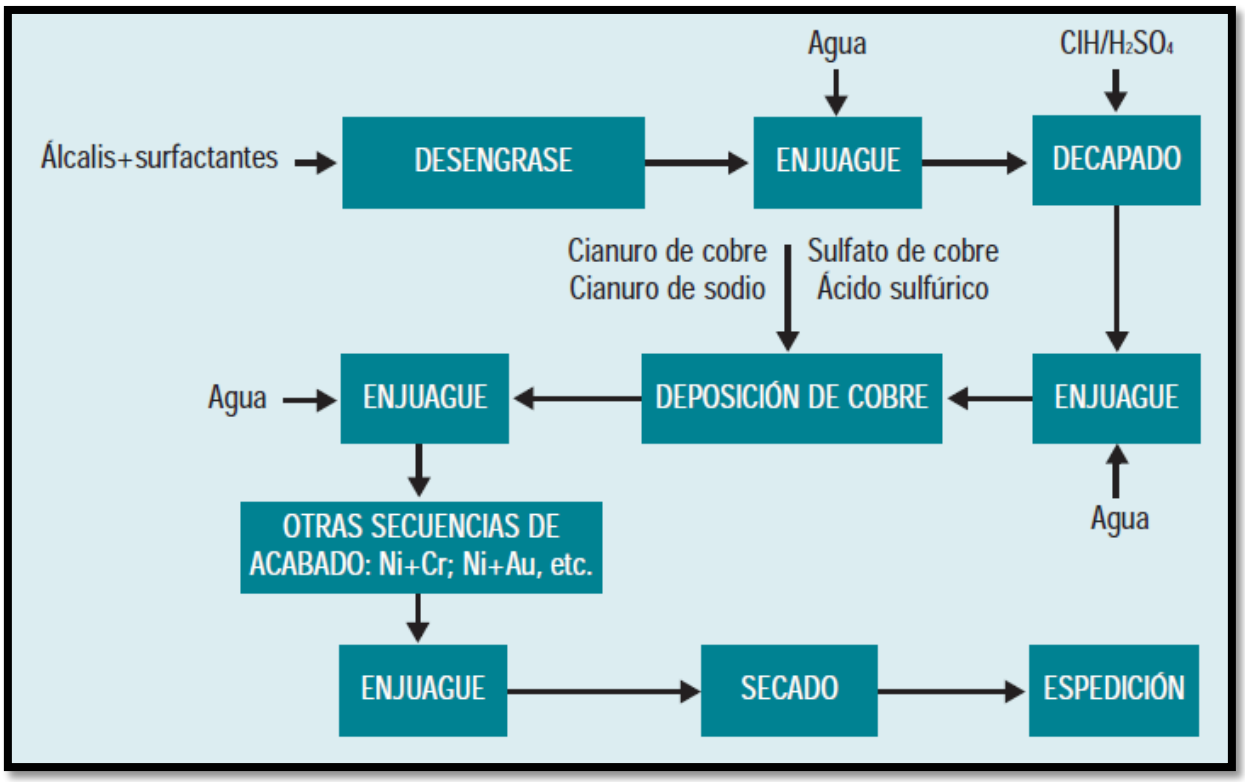


Figura 163. Proceso de cobreado y operaciones conexas típicas. Puesto que este proceso frecuentemente es una capa intermedia en una secuencia de procesos, aquí solo se muestra lo referente al primero. Tomado de (Fundación Entorno, 2000)

La pieza a proteger se somete a un desengrasado en donde se utilizan por lo general álcalis y ciertos surfactantes, el enjuague posterior elimina los restos de los compuestos usados anteriormente y prepara la pieza para el decapado, mismo que se hace con ácido sulfúrico por lo regular mas algunos otros agentes orgánicos y/o inorgánicos para preparar la superficie y darle mejor anclaje de la capa protectora al sustrato (la pieza). El enjuague posterior retira los restos del ácido y los insumos usados.

La deposición del cobre se realiza como se mencionó, según las propiedades deseadas y la tecnología empleada. El uso de cianuros de Cu y Na es común, también se pueden adicionar sulfato de Cu y para dar el carácter ácido se usa generalmente ácido sulfúrico. Otros insumos se usan según se necesiten.

Si la pieza va a recibir otros tratamientos de acabado posteriormente, se enjuaga y se envía a la secuencia siguiente, si no se envía a secado.

Cincado

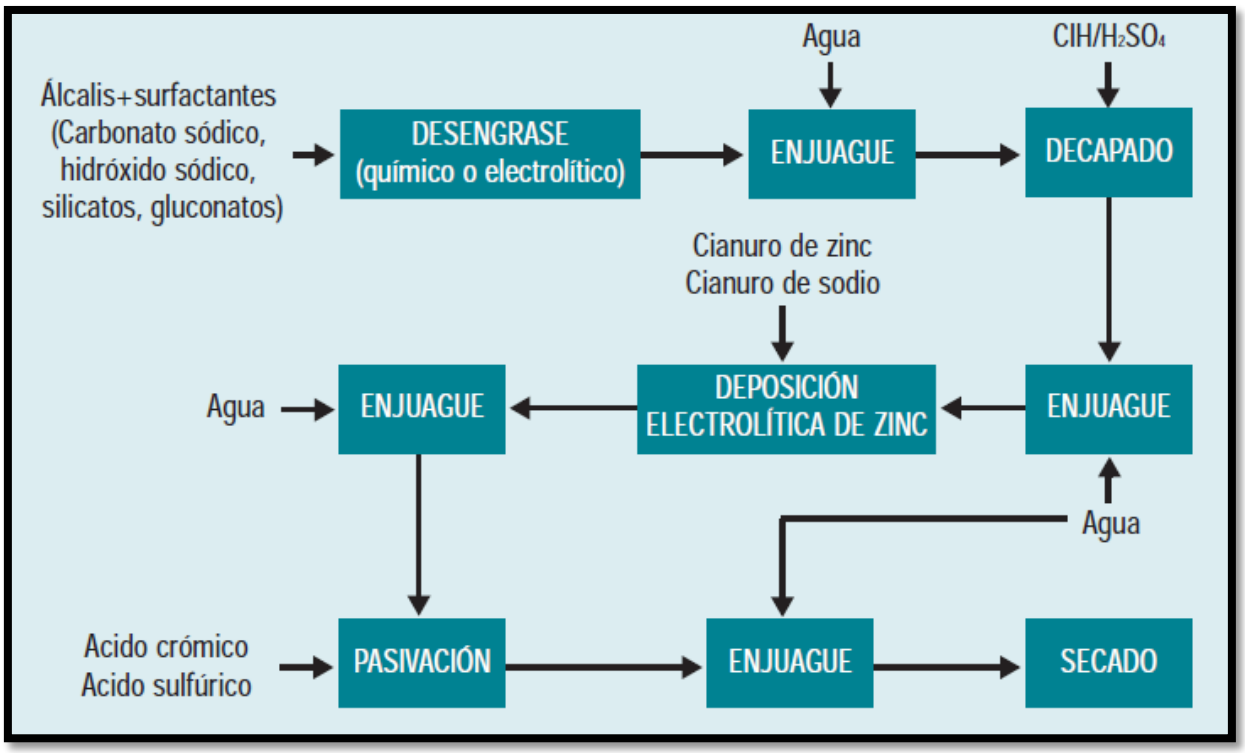


Figura 164. Proceso de cincado y operaciones conexas típicas. Tomado de (Fundación Entorno, 2000)

El desengrase se lleva a cabo generalmente usando NaOH y surfactantes diversos, como gluconatos, adicionalmente se agrega carbonato de sodio y silicatos para aumentar la efectividad de la operación. Posteriormente se enjuaga la pieza.

Una vez lista la pieza se somete a una operación de decapado con una solución de H_2SO_4 y aditivos orgánicos y/o inorgánicos para aumentar el anclaje de la capa de Zn al sustrato (la pieza). Después de esta operación se realiza otro enjuague para eliminar los restos de los compuestos químicos usados.

El proceso de cincado se realiza según lo antes explicado y de acuerdo a las necesidades y tecnología presente en la empresa. El uso de cianuros de Zn y Na es común en la empresa por los buenos resultados que generan. El enjuague posterior elimina los restos de los insumos presentes en el cincado.

La pasivación se lleva a cabo para aumentar la protección de la capa superficial del material, haciéndola químicamente inactiva (o menos reactiva) al medio ambiente. Por lo general se usa un proceso de oxidación química mediante el uso de ácidos como el crómico y el sulfúrico. Después de este tratamiento complementario, se hace otro enjuague antes de que la pieza vaya al horno de secado.

Ya que el proceso se lleva a cabo en fase líquida, las empresas que realizan estos tratamientos cuidan que el agua utilizada tenga las características adecuadas para no interferir con el proceso. El diseño del proceso puede incluir diversas

configuraciones de la cuba de tratamiento y las de enjuague para aprovechar mejor los insumos y para evitar la pérdida por escurrimiento.

Anodizado

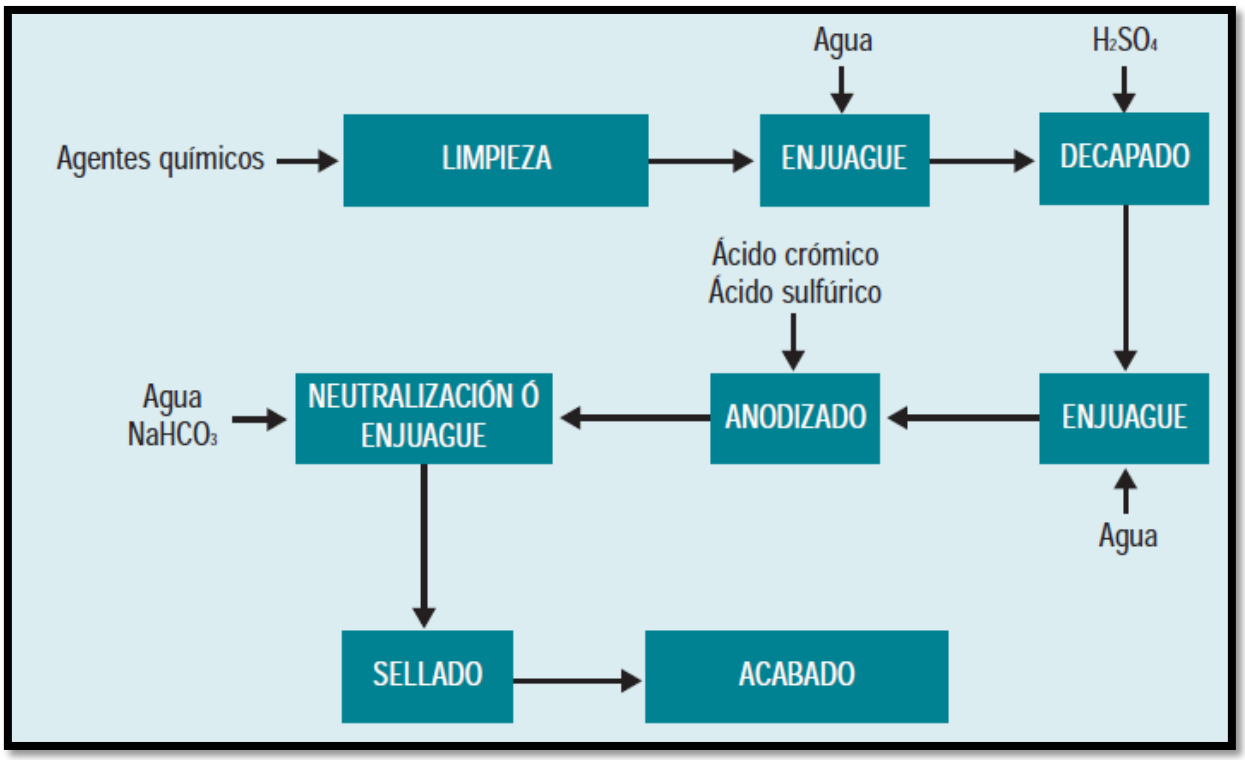


Figura 165. Proceso de anodizado de aluminio o de piezas de otros metales recubiertas de aluminio y operaciones conexas típicas. Tomado de (Fundación Entorno, 2000)

El proceso de anodizado empieza como la mayoría, con una etapa de limpieza química que utiliza diversos agentes para asegurar que la superficie sea la adecuada, después ésta se enjuaga y luego se procede al decapado con ácido sulfúrico para hacer la superficie opaca y que el anodizado posterior sea más efectivo.

Después del enjuague correspondiente, se procede al proceso de anodizado anteriormente descrito, de ser necesario que la superficie tenga color se procede en la misma etapa o en la siguiente. Luego la superficie se enjuaga y neutraliza. Una vez lista la pieza se pasa a un baño de sellado que puede ser de formas diferentes como ya se explicó).

El acabado puede incluir la aplicación de una capa de pintura o barniz para hacer la pieza más atractiva y protegerla un poco más contra la corrosión.

Nota general sobre tratamientos y técnicas de protección: Existen otras técnicas y tratamientos que también forman capas metálicas en diversos sustratos (la mayoría

metálicos) como la inmersión en el metal (de recubrimiento) fundido, proyección del metal de recubrimiento sobre la superficie a proteger, tratamientos termoquímicos de difusión, placado y chapado entre otros pero se consideran fuera de la industria química, perteneciendo a la metalúrgica y/o metalmecánica (automotriz) y se puede ver algo de ellos en las guías correspondientes a estos sectores.

SERVICIOS AUXILIARES

Una parte importante en cualquier establecimiento industrial, es el área de administración y servicios auxiliares. En la industria en general, las características especiales, ubicación, distribución e incluso la existencia misma dentro de cada sitio de trabajo, varían ampliamente según las necesidades y condiciones particulares, por lo que no es posible elaborar un diagrama general. Para el presente documento se consideró incluir, sólo de manera general, los siguientes elementos:

- Laboratorios,
- Granjas de tanques de almacenamiento,
- Operaciones de transporte de HC y otros compuestos,
- Vehículos de transporte y carga usados,
- Almacén temporal de residuos peligrosos,
- Planta desmineralizadora de agua,
- Planta desionizadora de agua,
- Separadores agua/aceite,
- Planta de tratamiento de aguas residuales,
- Calderas y equipos de combustión,
- Planta auxiliar de generación de energía eléctrica,
- Mantenimiento,
- Servicios generales,
- Incineradores de residuos,
- Sistemas de refrigeración,
- Sistemas contra incendios,
- Sistema de gas inerte (N_2 y/o CO_2),
- Sistema de oxígeno de alta pureza,
- Sistema de desfogue,
- Quemadores elevados,
- Quemadores de fosa,
- Sistema neumático,
- Torres de enfriamiento de agua,
- Motores de compresores,
- Sistema de aire de emergencia.

Laboratorios. Se encargan del control de calidad de las materias primas, de las pruebas de separación de mezclas, identificación de residuos, y si es necesario, apoyan a los procesos productivos hacer ajustes y para tomar decisiones.

Granjas de tanques de almacenamiento. Estas áreas pueden ser desde unos cuantos tanques y/o silos (para sólidos) de almacenamiento con un volumen relativamente pequeño hasta grandes extensiones con tanques y/o silos propiamente adecuados para almacenar los insumos, materias primas y otros materiales utilizados en las actividades productivas y de mantenimiento como: refrigerantes, gases industriales, solventes de proceso y de mantenimiento, agentes para el control de la corrosión e incrustación de sales, petroquímicos primarios, entre otros. De igual forma que el caso anterior, los productos también cuentan con granjas de tanques y/o silos para ser almacenados. Algunas empresas pueden tener un área relativamente grande para almacenar productos intermedios, otras por lo general, satisfacen esta necesidad con tanques o silos ubicados en su planta o unidad productiva, insertados en su proceso. Dependiendo del tipo de empresa química será la configuración de estas áreas.

De las granjas de tanques que contienen compuestos orgánicos (y varios inorgánicos) se desprenden emisiones de compuestos orgánicos totales (TOCs), compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos orgánicos no volátiles (noCOVs) y compuestos inorgánicos que provienen de la operación normal y del manejo de éstos, el AP-42 en su sección 7.1 describe estos equipos (tanques horizontales, con techo flotante externo, interno, fijo, a presión, de espacio variable de vapor etc.) así como una forma de estimar sus emisiones por trabajo (operaciones de llenado y vaciado) y por la sola contención de líquidos orgánicos volátiles (standing losses). Estas estimaciones requieren un conocimiento de las características principales del tanque, el líquido volátil contenido y manejado, condiciones ambientales y fenómenos de transferencia de materia (y energía), el software “TANKS” de la EPA, contempla lo mencionado y es de distribución y uso gratuito (USEPA, 2006a).

Operaciones de transporte de hidrocarburos y otros compuestos. Muchos compuestos orgánicos que sirven en la industria química son producidos en otras empresas (o sectores), como los combustibles fósiles y petroquímicos secundarios, éstos sirven de fuente de energía y de materia prima para la industria química y se distribuyen a través de camiones, pipas, ferrocarril, barcos y tuberías, desde los cuales se pueden emitir hidrocarburos a la atmósfera.

Aunque no es dirigido para este sector, el AP42 sección 5.2 (USEPA, 2008), describe las operaciones de carga, transporte y descarga de combustibles y una forma de estimar las emisiones correspondientes. Esta información puede ser útil para algunas empresas o partes de ella tal vez. Para el resto de las operaciones de transporte de sustancias químicas sobre las que no hay información, queda en las empresas la oportunidad de estimar las emisiones de contaminantes y si es posible, el desarrollo de una metodología de estimación (además de realizar la operación en forma eficiente y segura).

Vehículos de transporte y carga usados. Como barcos, helicópteros, carros, montacargas, grúas entre otros, generan gases de combustión según el combustible utilizado, el establecimiento es responsable de éstos (o de la empresa a la que

pertenezcan), por lo que deberá reportar el combustible empleado y las emisiones relacionadas, el AP42 en su volumen II trata sobre la estimación de las emisiones de fuentes móviles.

Para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para transportes. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Almacén temporal de residuos peligrosos. Esta área dependerá de la instalación, puede incluir material eléctrico (balastaras, transformadores, algunos tal vez todavía contengan BPC), piezas de material aislante (algunos pueden contener asbestos), material impregnado con compuestos químicos diversos, contenedores con insumos utilizados en diversos procesos, aceites lubricantes gastados provenientes de equipos rotatorios como compresores y bombas, catalizadores gastados, purgas de torres, tanques contenedores, acumuladores y otros equipos entre otros. En algunos procesos químicos, el residuo peligroso generado es contenido y mantenido en el mismo proceso productivo, en donde posteriormente es procesado para recuperar insumos, materias primas o simplemente para hacerlo menos agresivo con el medio ambiente y descargarlo a la atmósfera o entregarlo a una instalación de tratamiento "convencional" para acabar de tratarlo.

*Planta desmineralizadora de agua***.** Algunas aplicaciones tecnológicas, propias del sector y los equipos de calentamiento como calderas, necesitan que el agua empleada en ellos cumpla con ciertas especificaciones técnicas (básicamente estén libres de sales y metales) para evitar interferencias en los procesos e incrustaciones en tuberías y equipos; por lo que estas plantas pueden ser necesarias en instalaciones de este sector, ellas pueden generar lodos de tratamiento con los metales y sales retirados del agua.

Planta desionizadora de agua. Algunos procesos y laboratorios requieren de un agua con una pureza mayor para garantizar que el producto o actividad realizada no se vea afectada.

Separadores agua/aceite. Equipos comunes en instalaciones petroleras y en ciertos complejos petroquímicos-químicos, en estos equipos, los hidrocarburos tienen la oportunidad de volatilizarse y escapar como COVs, según la EPA, para equipos pueden generarse 0.6kg/10^3L de agua aceitosa de desecho, mientras que para aquellos con sistemas de control (cubiertos y/o con recuperación de vapores) la emisión llega a ser de 0.024kg/10^3L (USEPA, 2000d).

Es común encontrar separadores de agua-aceite con diseño según el API-421 que coloquialmente se conocen como separadores API.

Planta de tratamiento de aguas residuales. Se encargan de eliminar o reducir los contaminantes presentes en el agua que viene de los servicios administrativos,

baños y cocina básicamente, para las instalaciones de proceso estas plantas incluyen otras unidades adecuadas para el tipo de influente a manejar, cuando es conveniente, existen unidades o plantas completas específicas para tratar residuos líquidos de procesos particulares.

Las emisiones al aire provenientes de estas plantas, son principalmente gases de efecto invernadero, principalmente el metano, proveniente de procesos biológicos, que puede ser colectado y utilizado como fuente de energía o por lo menos debe de ser conducido a un quemador elevado para ser destruido, también pueden generarse CO_2 y N_2O aunque en menor grado. Las emisiones al aire de estas plantas se detallan en el AP42, sección 4.3, programa WATERS9 de la EPA, disponible sin cargo, ayuda a estimar estas emisiones (USEPA, 1998b).

Las descargas (emisiones) de aguas tratadas pueden incluir grasas y aceites, sólidos suspendidos totales, nitrógeno total, fosforo total, metales pesados (como el As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), materia orgánica (medida como DBO) entre otros. Se espera que los parámetros de descarga estén dentro de las regulaciones y normatividad correspondiente, para el reporte de la COA se deben de reportar todos los contaminantes que se existan (o se detecten), no solo aquellos obligados por la ley, los contaminantes no normados se pueden estimar mediante factores de emisión, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.

El uso de agua en los procesos químicos es variado, se utiliza como fluido en las redes de agua contra incendio (indispensable), para servicios generales, en calderas y como vapor, como agua de enfriamiento, en operaciones de mantenimiento, como medio para adicionar insumos como antiespumantes en torres de DEA entre otros, como fluido mecánico (vapor de eyectores), como medio en torres de lavado con sosa cáustica, como agua de lavado en procesos para ayudar a eliminar contaminantes entre otros.

Nota: El agua de abastecimiento puede traer ya concentraciones de algunos de los “contaminantes” presentes en las descargas, (como por ejemplo metales pesados), algunas instalaciones hacen la medición de especies químicas presentes en descargas y en agua de entrada para estimar qué tanto de dichas especies químicas se “agregó” durante el proceso productivo, la aclaración se hace ante la CONAGUA y se reporta la “emisión” del agua de la descarga en la sección 3.2.3 si la diferencia no rebasa el umbral (en el caso de sustancias RETC), si es igual o mayor a éste, entonces se reporta en la tabla 5.2, para contaminantes no RETC todo reporte va en la tabla 3.2.3.

Calderas y equipos de combustión Las calderas generalmente presentes para proporcionar agua caliente o vapor, además de su uso para el servicio de aseo del personal y la cocina, produce gases de combustión según el tipo de combustible usado y el tipo de equipo empleado. Otros equipos de combustión sirven para proporcionar energía térmica al proceso como calentadores, secadores indirectos, algunos hornos. (En general los equipos que queman algún combustible fósil sin que los gases entren en contacto directo con las corrientes de proceso).

El agua para la generación de vapor se acondiciona para evitar la incrustación, algunos de los insumos utilizados son el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH, tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como “morfolina”), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas de tolitriazol entre otros.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Planta auxiliar de generación de energía eléctrica. Dada la importancia de mantener un proceso continuo, muchas plantas que operan con suministro externo, también cuentan con una planta auxiliar o incluso son totalmente autosuficientes en este aspecto, produciéndola a partir de los combustibles fósiles como combustóleo, diesel, gas natural, entre otros, generando gases de combustión según el tipo de combustible usado y el equipo empleado. Algunos complejos petroquímicos-químicos incluyen procesos pueden generar energía eléctrica, como las plantas de mono cloro etileno (monómero del PVC) que producen vapor, que también se puede utilizar directamente como servicio.

La mayoría de los motores y equipos de una planta trabajan con 440V o 220V y 3 fases, y para el área administrativa, laboratorios y equipos menores se usa una fase y 110V.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Mantenimiento. Hace referencia al área en donde se tienen los equipos, máquinas,

herramientas y personal para dar mantenimiento preventivo y correctivo a las partes del proceso. Algunas instalaciones subcontratan estos servicios. Los residuos y emisiones al agua y aire son muy variados según el tipo de industria en que operen, de forma general puede haber emisiones de soldadura, solventes, grasas y aceites gastados, estopas, trapos y esponjas con éstos materiales. Otros residuos pueden incluir equipo eléctrico usado (con BPC por ejemplo), lodos de purgas de equipos (por ejemplo, el lodo de celdas de cloro álcali con electrodos de grafito contienen dioxinas y furanos), soluciones de lavado gastadas (con solventes) entre muchos otros.

Servicios generales. Esta parte incluye servicios administrativos, oficinas, sanitarios, baños, limpieza general (barrer, trapear, sacar la basura etc.), aire acondicionado, jardinería, etc. Se producen residuos sólidos municipales, en el agua puede haber restos de materia orgánica (fecal principalmente), detergentes, jabón, líquidos de limpieza y papel.

Cada establecimiento puede elegir como subdividir y reportar los servicios auxiliares que posee, sin perder de vista que la afectación ambiental de estos es el principal criterio para reportarlos dentro de la COA.

Incineradores de residuos. Algunas instalaciones de la industria química cuentan con estas unidades para tratar diversos contaminantes producidos en sus procesos y hacer fácil el manejo de estos residuos sólidos municipales y/o de manejo especial.

Estas instalaciones pueden emitir cantidades significativas de contaminantes a la atmósfera como material particulado, metales como el Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni, Sb, Tl, gases ácidos como HCl, SO_2, HBr, HF, NOx, CO, CO_2, hidrocarburos totales no quemados, formados durante la combustión incompleta de combustibles y residuos como el benceno, formaldehido y acroleína, compuestos orgánicos volátiles, que para el caso son compuestos no quemados o derivados de fugas como el CH_4, dioxinas y furanos (Brna, 1989).

El incinerador debe de operar a las condiciones necesarias para destruir los contaminantes presentes en el residuo tratado. Si se incineran residuos biológico infecciosos en la instalación, hay que tomar en cuenta que la operación adecuada del equipo garantiza la destrucción de compuestos cito tóxicos y patógenos que puedan estar presentes (USEPA, 1989).

Además, también quedan las cenizas de la incineración que generalmente se les trata como residuos peligrosos, ya que es común que contengan metales pesados, compuestos derivados de la combustión incompleta (hollín), sales no combustibles etc. (Brna, 1989).

Para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de incineración de desechos. Un resumen de estos

factores se puede encontrar en el anexo II de esta guía.

Sistemas de refrigeración. En varios procesos, se les necesita para ayudar a retirar energía de una corriente, éstos utilizan un fluido refrigerante para entrar en contacto, mediante intercambiadores de calor, con la corriente a enfriar, estas últimas también son expandidas para lograr tal fin (como en las plantas criogénicas). Los refrigerantes pueden ser hidrocarburos como el propano, otros pueden ser CFC (prohibidos), HFC (sustitutos de los anteriores) o HFO, los HCFC son de desarrollo reciente (ARAP, 2010). El N_2O también se utiliza como refrigerante en la industria en algunos sistemas.

Las corrientes de proceso también se utilizan para enfriar a otras pero no están sometidas a un ciclo de refrigeración como los primeros, éste incluye la evaporación isobárica, etapa en la que retira energía del fluido a enfriar, compresión isoentrópica (idealmente), etapa en la que un compresor aumenta la presión del refrigerante para que pueda darse la condensación isobárica que permite que el refrigerante libere la energía tomada anteriormente y la expansión isoentálpica, que regresa la refrigerante a las condiciones de trabajo, según las propiedades de este último, puede gasificar una parte.

En estos sistemas, las emisiones son los COVs de los refrigerantes utilizados, aunque si se utilizan motores de combustión interna para mover los compresores, estos generan gases de combustión según el tipo de combustible utilizado principalmente, también es común mover los compresores con expansores de vapor.

Sistemas contra incendios Instalados para combatir cualquier conato de incendio, siempre se mantienen en condiciones de operación, indispensables en cualquier instalación de producción.

Las bombas generalmente son movidas por motores de combustión interna para mantenerlas disponibles siempre, éstos generan gases de combustión. El uso de insumos contra incendio en la industria química es necesario, al menos en algunas instalaciones.

Sistemas de gas inerte. Muchos procesos utilizan gases inertes como parte de su sistema de seguridad, proporcionando un medio adicional para minimizar el riesgo de incendios y explosiones, además, estos gases también son utilizados para mantener una atmosfera libre de oxígeno o para mantener una presión positiva interior en ciertos equipos, los gases utilizados son el CO_2, N_2 y en ocasiones el Ar. El uso de cada uno dependerá del tipo de proceso y la disponibilidad, el CO_2 se puede obtener mediante muchos procesos, mientras que el N_2 frecuentemente se obtiene destilando aire en plantas criogénicas.

La producción de estos gases se considera un subsector de la industria química, por lo que existen empresas dedicadas a su producción, algunas los producen solo para autoconsumo y algunas más los compran a las primeras.

Par obtener estos gases se utilizan sistemas de refrigeración y de compresión, lo que representa un gasto de energía, que puede reflejarse en la emisión de gases de combustión (mover compresores). La obtención de gases como el acetileno se describió en la guía de petróleo y petroquímica y la del N_2O se describió previamente en esta.

Sistemas de oxígeno de alta pureza. Algunos procesos lo utilizan en vez de aire de combustión, corrientes de alta pureza en oxígeno, el costo de destilar aire (forma común de obtenerlo) se compensa con la reducción de emisiones contaminantes, ahorro de energía de compresión y tratamiento de gases de salida (en algunos casos). Este es otro gas industrial y es producido en ocasiones por la electrólisis del agua, que además produce hidrógeno.

Sistema de desfogue. Estos sistemas son típicos de instalaciones de petróleo y petroquímica, algunos complejos incluyen también procesos químicos (complejos petroquímicos-químicos). Sirven para la disposición segura de hidrocarburos, líquidos y gaseosos provenientes de los sistemas de relevo en diferentes partes de la instalación, la mayor parte de las unidades de proceso y equipos están sujetos a descargas, planeadas o no, de hidrocarburos, mismos que son conducidas por una unidad de recolección conocida como "sistema de desfogue", mediante una serie de tanques de separación (flash drums) y condensadores dispuestos en orden decreciente de presión, el material desfogado se separa en cortes líquido y gaseoso, el primero generalmente se recicla a la refinería mientras que el segundo puede enviarse al sistema de quemadores elevados o antorchas (flares) o reciclarlo.

Las emisiones (al aire) sin control del sistema de desfogue son principalmente hidrocarburos, que pueden llegar a los 1,662kg por m^3 de alimentación de petróleo crudo a la refinería, también es posible incluir otros contaminantes, la forma típica de reducir (por mucho) estas emisiones de COVs es mediante un quemador elevado o antorcha (flare) (USEPA, 2000d).

Quemadores elevados. Son sistemas que siempre mantienen un piloto encendido y que están conectados a un sistema de desfogue, proporcionando en todo momento la posibilidad de quemar cualquier hidrocarburo que rompa la contención del equipo en donde está, proporcionando seguridad a toda la instalación, en el se producen gases de combustión según el tipo de combustible utilizado mientras opera el piloto únicamente, al haber una liberación, éstos dependerán en mayor medida de la mezcla que se queme ahí. Dada su importancia estos equipos deben recibir cuidados y mantenimiento adecuado.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para producción de sustancias químicas y bienes de consumo (el dato es propiamente para la industria del petróleo pero puede considerarse para la industria química si es el caso). Un resumen de estos factores está presente en el anexo II de esta guía.

Quemadores de fosas. Son el equivalente a los quemadores elevados pero para quemar o eliminar desfogues líquidos, constan básicamente de un quemador que está en una especie de piscina a la que llegan los hidrocarburos líquidos.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para producción de sustancias químicas y bienes de consumo (el dato es propiamente para la industria del petróleo pero puede considerarse para la industria química si es el caso). Un resumen de estos factores está presente en el anexo II de esta guía.

Sistema neumático. Muchos equipos de control de procesos cuentan con una red de aire a presión para poder funcionar, por lo que es indispensable que funcione bien para garantizar la seguridad y control de la planta.

Torres de enfriamiento de agua. Las torres de enfriamiento son usadas ampliamente en instalaciones de petróleo (sobre todo refinerías y petroquímicas) y en algunas plantas químicas para transferir energía de "desecho" al medio ambiente, dado que no siempre es posible utilizar agua de enfriamiento de un solo paso (se toma del medio ambiente, se utiliza y se regresa al medio ambiente), muchas instalaciones tienen que utilizar estas torres para reutilizar el agua.

Para el caso de las torres de enfriamiento de refinerías se cuenta con más estudios de su impacto ambiental y estimación de emisiones. La estimación de emisiones de estas instalaciones se deja a los recursos de la empresa. El AP42 sección 5.1 "Petroleum Refining" tal vez pueda servir de algo. Si alguna planta química utiliza este tipo de instalaciones y ésta es proclive a generar emisiones de algún tipo, dicha empresa, pudiera desarrollar una metodología de estimación de emisiones que pudiera servir a la autoridad y al sector a llevar un mejor registro de emisiones contaminantes para disminuirlas en lo posible (USEPA, 2000d).

En estas instalaciones es necesario evitar la proliferación de organismos mediante algún método de desinfección, generalmente agregando algún insumo al agua; como el bromo, ionización de Cu/Ag, dióxido de cloro e hipoclorito de sodio entre otros (LENNTECH, 2010).

También es necesario evitar incrustaciones, algunos de los insumos utilizados son el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH, tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como "morfolina"), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas de tolitriazol entre otros. Los lodos filtrados generalmente tienen metales como el Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, y restos de químicos de control usados (DQO).

Motores de compresores y bombas. Muchas plantas químicas utilizan compresores de alta presión que operan con turbinas de gas y motores reciprocantes alimentados con gas natural, algunas unidades que típicamente los utilizan son las de

hidrogenación y deshidrogenación, las de polimerización de olefinas como el etileno, propileno, butadienos, sistemas de refrigeración entre otras. Estos equipos son más confiables y fáciles de mantener que los equivalentes motores de combustión interna, por lo que estos últimos no son muy abundantes en estas instalaciones (USEPA, 2000d).

Las emisiones al aire son los gases de combustión según el combustible utilizado que por lo general es gas natural, los motores reciprocantes generan emisiones significativamente mayores que las de las turbinas (USEPA, 2000d).

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Sistema de aire de emergencia. Consta de una red que alimenta estaciones distribuidas en las instalaciones que, en caso de emergencia, puede proporcionar aire respirable al personal.

INFORMACIÓN TÉCNICA GENERAL

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se solicita toda aquella información relacionada con el proceso: insumos, productos y subproductos, así como el consumo energético del establecimiento o industria. Incluye el diagrama de funcionamiento, información esencial para la vinculación, comprensión y validación de datos en las diferentes secciones de la Cédula de Operación Anual (COA).

En el recuadro siguiente se presenta la recopilación de la información que se requiere, las fuentes de ella, los errores más comunes y los ejemplos y formatos de bitácora sugeridos para arreglar el problema y para la recopilación de datos.

Recuadro C. Información necesaria para reportar la Sección I de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Apartado 1.1 Operación y funcionamiento	
Información que se solicita: Información relacionada con el proceso industrial	
• **Documentos de soporte y referencias:** diagramas de flujo de proceso (DFPs), diagramas de tuberías e instrumentación (DTIs), formato de solicitud del trámite de la Licencia Ambiental Única (LAU), licencia de funcionamiento, Lista de equipos	
• No se indican todos los equipos y actividades donde hay emisiones y transferencias • No existe un flujo en el diagrama (omisión de flechas) • No hay relación entre los puntos de generación y puntos de emisión • Omisión de simbología de entradas y salidas en las etapas de proceso • No hay congruencia entre el los puntos de generación y de emisión (en el diagrama) y la información de la Sección II • Omisión del reporte de los equipos especificados en la en la Licencia como equipos, maquinaria o actividad ⚠ El apartado 1.1 está vinculado con las secciones I y II por lo que si el diagrama de operación y funcionamiento está mal, no se podrán reportar correctamente las tablas de las secciones referidas.	**Algoritmo 1.1** Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento **Figura 161** Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1 **Ejemplo 1.1** Diagramas de operación y funcionamiento **Figura 162** Ejemplo de un diagrama de operación y funcionamiento de un proceso de sulfonación con SO_3 **Figura 163** Ejemplo de la tabla resumen generada por el programa de reporte de la COA de un proceso de sulfonación con SO_3 **Figura 164** Imagen de la hoja de cálculo usada como apoyo para elaborar el diagrama de funcionamiento (apartado 1.1)
Tabla 1.2 Insumos	
Información que se solicita: No. CAS, nombre comercial y químico, estado físico, forma de almacenamiento y datos de consumos anuales de insumos.	
Documentos de soporte y referencias: información de compras, almacenes e inventarios, hojas de datos de seguridad de los materiales (MSDS por sus siglas en inglés).	
• No se reportan los insumos. ⚠ Se deben reportar todas las materias primas e insumos utilizados en el proceso	**Recuadro 99** Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
productivo y en los servicios auxiliares, incluyendo aquellas que son RETC • Se reportan combustibles usados para generar energía como insumos, ⚠ Éstos se reportan en la tabla 1.4 • ⚠ El consumo de agua sólo se reporta en esta tabla cuando se trata de una materia prima y forma parte del producto final. Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	
Tabla 1.3 Productos y subproductos	
Información que se solicita: nombre del producto o subproducto, estado físico, forma de almacenamiento capacidad de producción instalada y producción anual	
Documentos de soporte y referencias: Certificados de calidad de productos y subproductos, registros de producción y ventas	
• Omisión del reporte de productos y subproductos, o bien los reportan incompletos • La producción anual reportada es mayor que la capacidad instalada. ⚠ Cuando la producción anual sea mayor a la autorizada en la Licencia otorgada por la SEMARNAT se deberá tramitar la actualización de dicho documento. ¡La producción anual no debe rebasar la capacidad autorizada en la Licencia! • Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	**Recuadro 100** Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos
Tabla 1.4.1 Consumo anual de combustibles para el uso energético	
Información que se solicita: área de consumo, tipo de combustible, contenido de azufre del combustible y consumo anual.	
Documentos de soporte y referencias: recibos de compra de combustibles, facturas, certificados de calidad de los combustibles y hojas de datos de seguridad	
• Omisión del reporte del combustible utilizado • Omisión del reporte de % o contenido de azufre del combustible, ⚠ mismo que es obligatorio para los combustibles sólidos y líquidos. • ⚠ Considerar en el reporte de los combustibles, desagregar (ponerlos por separado) los consumos que se tienen en proceso, servicios auxiliares y autogeneración de energía eléctrica	**Algoritmo 1.4.1-1** Consumos de combustible a partir de la medición directa **Recuadro 101** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa **Recuadro 102** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa **Algoritmo 1.4.1-2** Consumos de combustible a partir de compras y facturación **Ejemplo 1.4.1-2** Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación **Figura 165** Imagen de una hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar **Algoritmo 1.4.1-3** Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	Ejemplo 1.4.1-3 Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico **Figura 166** Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1
Tabla 1.4.2 Consumo anual de energía	
Información que se solicita: consumos de energía (suministro externo)	
Documentos de soporte y referencias: recibos de consumo de energía eléctrica	
Omisión del reporte de consumo de energía eléctrica	**Recuadro 103** Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Metodologías de estimación y algoritmos de cálculo

En esta parte del documento se plantean (a manera de sugerencia) varias formas de procesar la información para llenar adecuadamente la sección I de la COA, con el fin de facilitar el reporte adecuado de la COA y así contar con información confiable.

Las compañías, datos y cantidades presentes en los ejemplos de este documento, fueron determinadas de forma arbitraria basándose en la información encontrada en la literatura al respecto, buscando solamente crear un escenario adecuado para explicar claramente alguna metodología, algoritmo y/o aspecto útil para la recopilación de información, estimación de emisiones y/o forma de hacer el reporte (donde reportar cada cosa en el programa de la COA). Cada sitio debe asegurarse de utilizar la información más adecuada ya éste es el responsable de las estimaciones que haga y lo que reporta. Si llegara a haber algún parecido de una empresa o instalación (ficticia) usada en un ejemplo con alguna real, es solamente por el uso de literatura sobre procesos y efectos ambientales que existe sobre las actividades realizadas en el sector industrial y no pretende acusar o dañar a ninguna empresa, planta o sitio de trabajo. Esta guía solo pretende ayudar a elaborar un buen reporte de la COA y a corregir los errores detectados en la misma para así, tener información confiable que permita tomar las mejores decisiones en beneficio de todos.

Para hacer más clara la interpretación de esta parte de la guía, en la redacción, se considera que la palabra “tabla” se refiere a una parte del formato de reporte de la COA (como la “tabla 2.3”, la “tabla 5.2” etc.) donde se debe de cargar cierta información a menos que se especifique otra cosa (por ejemplo, la “tabla 2.6 del protocolo de fugas de las USEPA” es una parte del documento o referencia anterior y no del formato de reporte de la COA), mientras que la palabra “recuadro” se refiere a una parte de este documento (esta guía) donde hay información, resultados, etc. La palabra “apartado” se usa como sinónimo de “tabla” (para no repetirla tantas veces) o para referirse a una parte del formato de reporte de la COA (por ejemplo, el apartado 1.1 contiene el diagrama de operación y funcionamiento y no es propiamente una

tabla de información).

Los ejemplos presentados en esta guía se hicieron pensando en la estimación y/o forma (adecuada) de reportar la información que se necesita para un cierto apartado o tabla de la COA, sin embargo, algunos de ellos aplican para varios apartados o tablas de la COA.

Estas guías están sujetas a modificación por actualización y mejora, por lo cual se podrá completar con otras fuentes de información que el sector industrial pueda proporcionar, sugerir o proponer mediante la revisión y diálogo con la autoridad.

Apartado 1.1. Operación y funcionamiento

Para hacer adecuadamente el diagrama de operación y funcionamiento, se sugiere el siguiente algoritmo que incluye una serie de instrucciones para elaborar el diagrama de operación y funcionamiento; lo anterior con el fin de brindar los conocimientos necesarios, respecto a la actividad productiva de la empresa y facilitar el reporte de la COA.

Algoritmo 1.1. Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento

1. Se consiguen y consultan los documentos con la información, como pueden ser: DFPs, DTIs, la Solicitud de la Licencia, Licencia otorgada por la SEMARNAT en materia de atmósfera y Lista de maquinaria y equipos.

2. A partir del DFP se identifican los procesos (o subprocesos), considerando que es importante reportar aquellos que usen sustancias RETC, que generen emisiones al aire, agua, suelo, residuos sólidos y/o residuos peligrosos, dada la estructura del software de la COA se sugiere, al menos, identificar 2 tipos de diagramas, de proceso productivo y el de los servicios auxiliares.

3. Para cada subproceso, identificar las etapas o bloques que lo conforman, así como las transferencias de materia (corrientes de proceso) y ocasionalmente de energía (al menos para el reporte de energía), mismas que se representan con flechas, (muy importantes para indicar los flujos y corrientes).

   También para los productos y subproductos, es conveniente que se indiquen las etapas donde se obtienen finalmente y quedan almacenados (no los que se forman y se consumen dentro del mismo proceso), ya que será necesario para llenar la tabla 1.3 aunque en ésta no se hace la vinculación al diagrama de operación y funcionamiento, en algunos casos, es posible encontrar esta información en los documentos de descripción de proceso.

4. Cuando haya una corriente de proceso o de residuos o alguna otra, que pase de un subproceso (diagrama) a otro, se recomienda representar la secuencia

mediante conectores, se sugiere que en el diagrama de origen se coloque el número de identificación del diagrama de destino y viceversa.

Usualmente se usa una flecha para seguir la ruta de la materia prima "principal" transformándose en el producto, si llega a ser necesario, se pueden usar flechas de diferente color y grosor para identificar la naturaleza de las corrientes

5. De cada etapa identificar claramente las entradas como son insumos, agua, combustibles y las salidas como son emisiones de contaminantes (aire, agua, suelo), generación de residuos sólidos, residuos peligrosos, transferencias (de agua, residuos sólidos y residuos peligrosos) a reciclaje, reutilización, coprocesamiento, tratamiento, incineración, alcantarillado y/o disposición final o otros.

   Para identificar las entradas y salidas en cada etapa de proceso, se deberá de utilizar la simbología especificada en la siguiente figura, que pertenece al formato oficial de la COA.



Figura 166. Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1

   En este paso se debe identificar únicamente si existen entradas o salidas en la etapa analizada.

6. Se copia o construye el diagrama, detallando la información en él, utilizando la simbología indicada, puesto que el reportar este apartado tiene mucho que ver con buscar, recopilar, ordenar información y capturarla.

Ejemplo 1.1. Diagramas de operación y funcionamiento

Para ejemplificar como es que estos diagramas se construyen, se tomó de base un proceso de sulfonación con SO_3 como el descrito en este documento previamente. Con él se hizo un diagrama usando el programa de reporte de la COA (versión 6.2.72) y a continuación se explican los aspectos que se tomaron en cuenta para

elaborarlo. El diagrama construido es el siguiente.

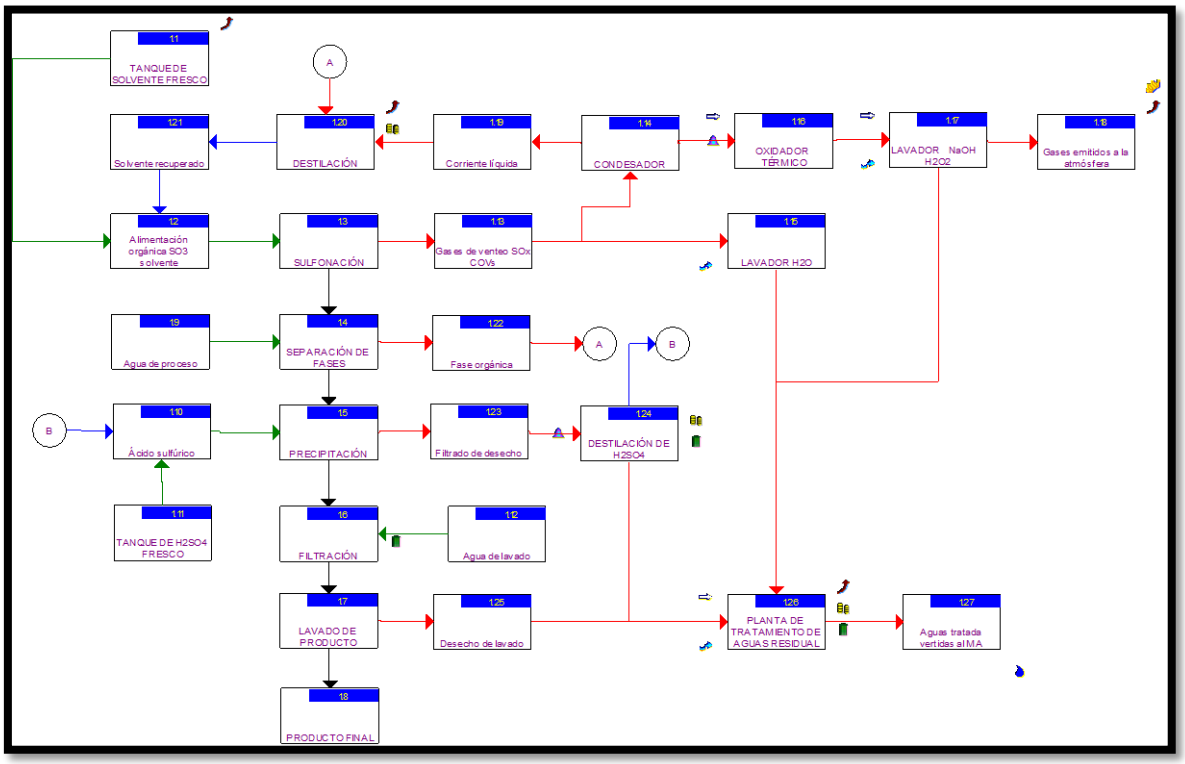


Figura 167. Ejemplo de un diagrama de operación y funcionamiento de un proceso de sulfonación con SO_3

Para empezar, el diagrama debe de provenir de los documentos propios de la empresa en donde está la instalación, como DFPs, DTIs, etc. para este ejemplo se tomó el arte antes mencionado, proveniente de la referencia (BREF, 2006), tanto del proceso químico (sulfonación), operaciones conexas (separación de fases, filtrado, etc.) y secuencia de tratamientos de las corrientes de desecho (oxidador térmico, lavadores, PTAR etc.)

Los cuadros mostrados, para este caso, contienen diferentes tipos de información que sirve para facilitar el entendimiento de las actividades realizadas en esta instalación.

La mayoría de estos cuadros corresponden a una etapa dentro de los procesos llevados a cabo y están escritos en letras mayúsculas como “SULFONACIÓN”, “DESTILACIÓN”, los que están escritos en letras minúsculas son solo etiquetas para reconocer las diferentes corrientes que intervienen en el proceso.

Los colores de las flechas ayudan a identificar la naturaleza de las corrientes, las de color negro indican la secuencia principal del proceso de manufactura, las verdes indican la entrada de materias primas e insumos principales como solventes, compuesto orgánico a sulfonar, ácido sulfúrico etc. las rojas indican corrientes de desecho, tanto gaseosas como líquidas y las azules indican los productos

recuperados y reciclados al proceso.

Los símbolos de emisiones indican emisiones adicionales a las especificadas mediante flechas y bloques explicadas anteriormente que se originan durante la operación (no durante el mantenimiento), entre ellas se cuentan las emisiones fugitivas del almacenamiento y manejo de solventes y orgánicos. Los venteos de los condensadores de la destilación de solvente.

En el caso de los cuadros de corrientes de desecho finales como “aguas vertidas al MA” y “Gases emitidos a la atmósfera” se adicionan los símbolos de emisiones solo como refuerzo conceptual, ya que el bloque lo dice explícitamente.

La numeración se hizo al azar, partiendo de la secuencia que se siguió para construir el diagrama. Si hay varios diagramas de diferentes procesos conviene que se sigua un orden adecuado para expresarlos a todos.

Los conectores se identifican con una letra, tanto para el de entrada como para el de salida de las corrientes. Esto ayuda a seguir el diagrama con más claridad. Si hay conectores entre diferentes diagramas hay que identificar de qué y a qué diagrama vienen y van respectivamente.

Para terminar, la distribución del diagrama se pensó para que pudiera aprovechar el espacio gráfico para ser lo más claro posible. La siguiente figura muestra un fragmento de la tabla resumen, generada por el software de reporte de la COA.

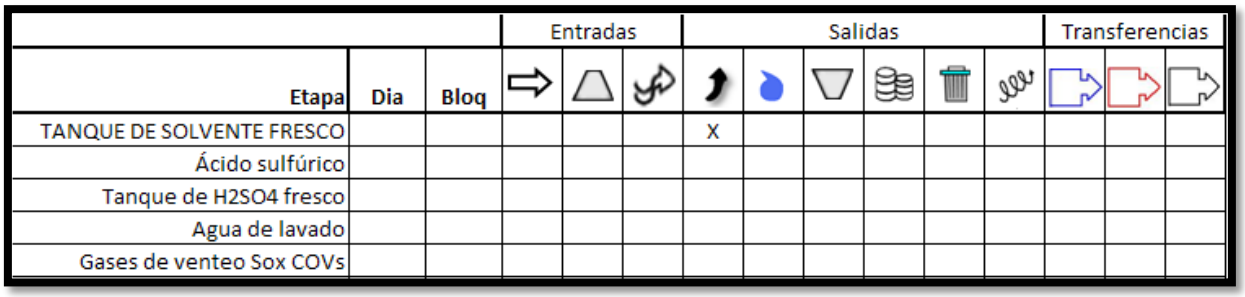
Tabla resumen

No. del Diagrama	Nombre del equipo, maquinaria, actividad y operación unitaria	Entrada			Salida				
		Entrada de insumo	Consumo de combustible	Uso de agua	Emisión al aire	Descarga de agua residual	Generación de residuos peligrosos	Generación de residuos sólidos	Perdida de energía
	1 -- Sulfonacion								
1.1	TANQUE DE SOLVENTE FRESCO				X				
1.10	Ácido sulfúrico								
1.11	TANQUE DE H2SO4 FRESCO								
1.12	Agua de lavado								
1.13	Gases de venteo SOx COVs								
1.14	CONDESADOR								
1.15	LAVADOR H2O			X					
1.16	OXIDADOR TÉRMICO	X	X						

Figura 168. Ejemplo de la tabla resumen generada por el programa de reporte de la COA de un proceso de sulfonación con SO_3

Si el proceso es muy complicado y/o la recopilación de la información no es un procedimiento inmediato, se recomienda utilizar una hoja de cálculo con un formato parecido a esta tabla resumen, para ir almacenando y detallando la información necesaria, si el caso lo amerita, en esta misma hoja se pueden guardar las

referencias de los documentos (y personas) de donde se obtuvo la información, la siguiente figura muestra una imagen de una hoja de cálculo usada como apoyo en el ejemplo de esta guía.



			Entradas			Salidas						Transferencias		
Etapa	Dia	Bloq												
TANQUE DE SOLVENTE FRESCO						X								
Ácido sulfúrico														
Tanque de H2SO4 fresco														
Agua de lavado														
Gases de venteo Sox COVs														

Figura 169. Imagen de la hoja de cálculo usada como apoyo para elaborar el diagrama de funcionamiento (apartado 1.1)

Tabla 1.2. Insumos

Para el reporte de insumos, se deberá de recopilar la información de éstos en la instalación partiendo de hojas de datos de seguridad y facturas de compras, así como información de otras fuentes y documentos, que le permitan conocer la composición y número CAS de las sustancias usadas.

Se sugiere vincular los insumos que se registren en la tabla 1.2 con los puntos manifestados en el diagrama de operación y funcionamiento, para facilitar el reporte en el software de la COA.

Es importante realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los consumos para cada insumo, antes de realizar la suma total para obtener el consumo anual.

Se sugiere utilizar una hoja de cálculo, un documento de texto o cualquier otro medio para registrar la información que se vaya obteniendo de los insumos, a continuación se adjunta una propuesta de formato de bitácora como ayuda para recopilar la información requerida en la tabla 1.2 de la COA.

Recuadro 99. Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos

Factura	Nombre comercial	Nombre químico	# CAS	Lugar de consumo	Punto de consumo	Estado físico	Forma de almacenamiento	Consumo anual	Unidad

Tabla 1.3. Productos y subproductos

Para el reporte de productos y subproductos, se debe recopilar la información sobre la producción anual, nombre de los productos y subproductos, así como las cantidades correspondientes, esta información podrá obtenerla de las facturas de venta y niveles de producción.

Obtener los niveles de producción durante el periodo anual a reportar (diarios, mensuales, etc.), realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los niveles obtenidos y realizar la sumatoria de los mismos para obtener la producción anual para cada producto o subproducto. El recuadro que a continuación se muestra, sugiere un formato de bitácora para recopilar la información de manera continua durante el periodo anual de actividades.

Recuadro 100. Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos

Producto/subproducto	**Factura**	**Mes**	**Masa y/o volumen**
Producto C			
Total producto C			
Subproducto D			
Total Subproducto D			

Es importante mencionar que se deberá tener disponible la Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única que otorga la SEMARNAT, en materia de atmósfera, con la finalidad de verificar si se cumple con la capacidad autorizada en la misma, de lo contrario se tendrán que realizar las gestiones correspondientes para tramitar la actualización de la Licencia, por incremento en la capacidad de producción autorizada.

Nota 1: La información que se captura en la tabla 1.3 de la COA a través del software de reporte, no está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).
Nota 2: Para el caso de los productos y subproductos auto consumidos, en la tabla 1.3 de la COA se debe de reportar la producción neta (hacer la aclaración correspondiente del autoconsumo en “observaciones”).

Tabla 1.4.1. Consumo de combustibles para uso energético

En esta tabla se alimenta la información sobre el consumo de combustibles, especificando la cantidad y tipo utilizados en la producción de energía en el proceso productivo, servicios auxiliares y en la auto generación de energía eléctrica, es importante verificar las conversiones de unidades, que las cantidades totales de combustible usado sean congruentes con los reportados (por equipo) en la tabla 2.1.1 y que las emisiones a la atmósfera producidas por usar dichos combustibles se calculen tomando como base los consumos reportados en las secciones 1.4.1 y 2.1.1

Según aplique, se tienen diferentes formas de estimar el consumo de combustibles en la instalación.

1. Registro puntual de consumo de combustible
2. Compras de combustible
3. Estimación indirecta por la energía consumida teórica y poder calorífico

Algoritmo 1.4.1-1. Consumos de combustible a partir de la medición directa

Cuando los equipos que consumen combustibles, cuenten con una forma de medir y registrar adecuadamente qué y cuanto combustible utilizan, se suman los consumos de los diferentes tipos de combustible, la información probablemente se encuentre en bitácoras de operación, registros de control. El contenido de azufre (%) presente se puede obtener de certificados de calidad, de las facturas de cada uno de los combustibles, de los análisis de laboratorio y/o de los balances de materia de los procesos que los elaboran.

Si las especificaciones de la cantidad de azufre de un tipo de combustible son diferentes, entonces se debe reportar como otro tipo (por ejemplo habría 2 tipos de diesel, cada uno con diferentes porcentajes de azufre). Vea la "Metodología 2.1.1 para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes", ubicado en las metodologías y algoritmos de la tabla 2.1.1.

Se sugiere utilizar bitácora como mostrada en el siguiente recuadro, de ser posible, en una hoja de cálculo para hacer éstos automáticamente y para llevar un registro de la información con la que se obtendrá el consumo de combustible anual, útil para reportar la tabla 2.1.1

Recuadro 101. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa

ID del Equipo de combustión	Combustible	Fuente de información (lectura de medidor, bitácora)	Consumos mensuales												Unidades	Consumo Anual (Σ consumos mensuales)
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Total																

Para reportar lo pedido en tabla 1.4.1 se hace la sumatoria por tipo de combustible. ⚠ ¡Cuidado con las unidades!, se sugiere que se realicen previamente las conversiones necesarias para homologar a la misma, todos los consumos para cada combustible. El siguiente recuadro muestra una bitácora sugerida para tal fin.

Recuadro 102. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
GN		m3
LP		m3
Diesel		L
Combustóleo		L
Etc.		L

Este algoritmo también sirve para generar la información requerida para la tabla 2.1.1 en ella se cargan los consumos particulares anuales (sumatoria de los consumos mensuales) de cada equipo.

Algoritmo 1.4.1-2. Consumos de combustible a partir de compras y facturación

En una planta o sitio, si los registros de compra y operación de la planta, permiten saber cuánto combustible se "compró" y fue consumido en un período de tiempo fácilmente identificable, se suman las cantidades por tipo de combustible.

Haciendo un balance de materia simple, apoyándose en los registros correspondientes y en la medida de inventario al inicio y fin de año de reporte podrá obtener los consumos anuales.

Esta metodología podrá aplicarse también para la tabla 2.1.1, si se pueden vincular claramente los volúmenes de combustible comprado o adquirido, a los equipos que la consumen.

Ejemplo 1.4.1-2. Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación

Supóngase que una empresa del sector utiliza gas natural ha recopilado la siguiente información a partir de sus inventarios de combustible al inicio y final de año.

Registro	Tipo de combustible	Cantidad (m3, kg, ton)	Unidades
Inicio de año	GN	38,234.00	m3
23-Feb	GN	812,334.00	m3
05-May	GN	924,534.00	m3
06-Jun	GN	910,533.00	m3
18-Sep	GN	823,894.00	m3
10-Oct	GN	873,336.00	m3
20-Dic	GN	1,256,034.00	m3
Fin de año	GN	689,967.00	m3
Balance	GN	6,252,398.00	m3

Figura 170. Imagen de la hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar

Al final, haciendo un balance se obtiene el consumo de gas natural; esto es a partir de la cantidad de combustible al final del año de reporte, menos la cantidad al inicio de éste, más la suma de los registros de autoconsumos (si es que existen para el tipo de combustible utilizado), indicadas aquí por la fecha para efectos del ejemplo.

En este escenario no se puede llenar la tabla 2.1.1, donde se ejemplifican varias metodologías que pueden servir para tal fin.

Algoritmo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Cuándo no se cuenta con la cantidad total de combustible utilizado por cada equipo o etapa del proceso en el periodo de reporte, ni con la cantidad total de cada tipo de combustible usado, se puede estimar con el cálculo correspondiente de la energía consumida y el poder calorífico de cada combustible. Para lograrlo se necesita tener claro qué combustibles se utilizaron en cada equipo, la capacidad de operación de cada uno de ellos (capacidad de generar energía por unidad de tiempo), el poder calorífico de cada tipo de combustible (energía térmica que es capaz de liberar por unidad de masa o volumen) y el tiempo de operación correspondiente. Dada la relación entre la información requerida en las tablas 1.4.1 y 2.1.1, el siguiente algoritmo y ejemplo sirve para ambas.

1. Para el caso de realizar el cálculo para la tabla 1.4.1 y 2.1.1 es necesario conseguir o tener a la mano la información que se solicita de cada equipo, si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora en una hoja de cálculo que contenga los mismos campos que se muestran en la tabla 2.1.1 del software de la COA como son: clave del equipo, punto de generación, tiempo de operación (h/año), tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, unidades de las capacidades, tipo de quemador y tipo de combustible.

2. Se multiplica capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía generada por cada equipo.

   Si un equipo utiliza 2 o más tipos de combustible, se debe de tener claro con qué capacidad de operación trabaja con cada combustible y el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente.

   Por ejemplo, el tiempo que opera con el combustible A puede ser diferente al que use con el combustible B, la capacidad de diseño y de operación con uno u otro puede ser también diferente.

Si el equipo utiliza dos o más combustibles al mismo tiempo, hay que tener claro la capacidad de operación teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación de cada tipo de quemador, para considerarlo al momento realizar los cálculos para la estimación de consumos de combustibles teóricos, además se reportará tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

4. Se divide la energía generada (por tipo de combustible) entre el poder calorífico de cada combustible utilizado en el equipo, obtenido de algún certificado u otra fuente fiable; para obtener el consumo de éste en unidades de volumen o masa por año. Hasta aquí es suficiente para lo que se pide en la tabla 2.1.1 en lo que corresponde a consumos por equipo.

   Sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

5. Se suman los consumos de combustible de cada equipo, agrupándolos por tipo de combustible (se suman todos los equipos que consuman el mismo tipo de gas natural, carbón etc.), el resultado es lo que se carga en la tabla 1.4.1.

   Repetir este algoritmo por cada tipo de combustible utilizado en el establecimiento

Ejemplo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Supóngase que una cierta empresa del sector utiliza equipos de combustión en su proceso. En la siguiente figura se muestra un fragmento de una hoja de cálculo utilizada para almacenar la información y hacer los cálculos a reportar.

Clave de equipo	Punto de generación	Tiempo de operación (h/año)	Tipo de emisión	Capacidad de diseño del equipo (W)	Capacidad de operación (W)	Tipo de quemador	Tipo de combustible	Energia (GJ) teórica cosumida	PCB GJ/unidad	Consumo teórico de combustible
029 (Calentador)	2.32	8,000	C	1,162,639	1,058,001	330 Cañon	Gas Natural (m3)	30,470.44	0.03664766	831,443.08
029 (Calentador)	2.44	7,550	C	2,906,597	2,761,267	330 Cañon	Gas Natural (m3)	75,051.25	0.03664766	2,047,913.98
029 (Calentador)	2.14	8,200	C	2,092,750	2,071,823	332 C. Abierto	Diesel (m3)	61,160.20	34.10725254	1,793.17
028 (Caldera)	5.12	8,132	C	871,979	837,100	332 C. Abierto	Gas LP (m3)	24,506.27	3.73400000	6,563.01
028 (Caldera)	6.11	7,300	C	209,275	194,626	332 C. Abierto	Gas Natural (m3)	5,114.76	0.03664766	139,565.94

Figura 171. Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1, ésta se editó para hacer visibles los números.

El cálculo de energía utilizada se hizo considerando las conversiones propias de unidades, para este caso, un watt es un Joule por segundo, una hora son 3600

segundos, un giga Joule (GJ) son mil millones de joules ($1x10^9$), de forma general la conversión se hizo así:

$$\text{Watt} = \frac{\text{J}}{\text{s}}, (\text{Potencia en } \frac{\text{J}}{\text{s}} * \frac{3600\text{s}}{\text{hora}} * \frac{\text{Horas de Op}}{\text{año}}) / 1\text{x}10^9 = \text{energía en GJ/año}$$

La información de los combustibles fue tomada del (IPCC, 2003) y la hoja de cálculo usada marca las unidades en las que está el cálculo realizado de forma automática por la misma.

Para el caso de combustibles propios (“gas de síntesis”, “gas de coque” por ejemplo) en la industria química, se puede usar la información que se tenga sobre ellos en particular (poder calorífico y factores de emisión de contaminantes) si es que son mejores que los encontrados en la literatura, incluso se alienta a que se publiquen de ser viable (previo aviso a la autoridad para que ésta determine si procede algún trámite en la materia).

Para obtener la masa (o volumen) del combustible usado, se divide la energía obtenida entre el poder calorífico por unidad indicada en la selección del combustible (m^3, ft^3, kg, ton etc.)

$$\frac{\frac{GJ}{año}}{\frac{GJ}{unidad}} = \frac{unidad}{año}$$

La información a reportar en la tabla 1.4.1 se infiere directamente de la figura anterior (de la hoja de cálculo), se consumieron 3,018,923m^3 de gas natural en dos calentadores y una caldera mas 1,793.17m^3 de diesel y 6,563.01m^3 de gas LP. Adicionalmente se ingresa él % de azufre de cada combustible, el dato se copia de la fuente (certificados de calidad por ejemplo).

Para el caso de instalaciones de la industria química (IQ) los calentadores y calderas son equipos que con frecuencia se a utilizan y además se deben reportar en esta sección.

La información de esta tabla debe de ser congruente con la ingresada en la 2.1.1 y como se puede ver, este ejemplo aplica también para dicha tabla, la diferencia fundamental es que en la 1.4.1 se reporta el total de cada tipo de combustible y en la 2.1.1 se detalla por equipos y se vincula al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).

Tabla 1.4.2. Consumo anual de energía eléctrica

Para esta tabla es necesario revisar los documentos que contengan la información, (recibos de energía eléctrica), si es necesario, hacer sumas (cuidar las unidades) y hacer la captura.

Para el caso de las empresas que generen energía eléctrica a partir de otras fuentes que no sean combustibles fósiles, como por ejemplo a partir de desechos o sistemas de recuperación de energía, entonces se debe especificar en el apartado de "observaciones".

La recopilación de información se puede hacer mediante una hoja de cálculo a manera de bitácora de registro de consumos de energía eléctrica, para obtener el dato de consumo anual que debe reportar en la COA.

Recuadro 103. Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Mes	Factura	Consumo*
Enero		
Febrero		
Marzo		
Abril		
Mayo		
Junio		
Julio		
Agosto		
Septiembre		
Octubre		
Noviembre		
Diciembre		
Total		

* Kiliwatt/hora, Watt/hora, Megawatt/hora

REGISTRO DE EMISIONES DE CONTAMINANTES A LA ATMÓSFERA

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

Para la elaboración de esta sección es conveniente haber calculado y obtenido con anterioridad los datos siguientes:

- Consumo de combustible en los equipos de combustión,
- Número de chimeneas y ductos de salida que tiene la empresa y establecer sus características (diámetro y altura, entre otros),
- Identificar la normatividad aplicable a los equipos y actividades del establecimiento generadores de emisiones a la atmósfera,
- Identificar los contaminantes atmosféricos emitidos y los normados, según los equipos y actividades,
- Identificar los equipos de control de emisiones, instalados en la planta.

El siguiente recuadro presenta un resumen de la información requerida, sus fuentes, los errores más comunes y los medios disponibles para eliminarlos:

Recuadro D. Información para reportar la Sección II de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Tabla 2.1.1 Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes	
Información que se solicita: clave del equipo o maquinaria, punto de generación, tiempo de operación, tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, equipo de combustión y/o actividad que genera emisiones a la atmósfera, tipo de quemador y consumos de combustibles por equipo	
Documentos de soporte y referencias: DFPs, DTIs, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan emisiones a la atmósfera, manual de diseño del equipo u hojas técnicas de los equipos, documentos con información de características de los equipos.	
• Incongruencia en el tipo de combustibles reportados • Incongruencia entre el consumo anual de combustible vs los consumos parciales por equipo, ⚠ La información de las tablas 1.4.1 y 2.1.1 debe ser congruente o aclararse porque no en el apartado de "observaciones". • Se reporta el consumo anual de uno o más combustibles sin definir en qué equipos se consumen • Se reporta un consumo global de combustible pero esta cantidad es reportada como consumo de cada equipo. • No se reporta ningún combustible en la tabla 1.4.1 sin embargo sí en la 2.1.1. • Incongruencias sobre los datos de capacidad, horas de operación y tipo de combustible usado, ⚠ La estimación del	**Algoritmo 2.1.1** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Recuadro 104** Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica **Metodología 2.1.1** para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes **Figura 167** Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible **Ejemplo 2.1-1** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Figura 168** Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
consumo energético para cada uno de los equipos, deberá considerar la capacidad de operación del equipo y el tiempo de operación. • Se reporta la capacidad del lo(s) equipo(s) de combustión y horas de operación pero omiten el consumo de combustible • En el diagrama de flujo se indica que hay consumo de combustible pero no se ve reflejado en esta.	
Tabla 2.1.2 Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas en la tabla 2.1.1	
Información que se solicita: ducto o chimenea, punto de emisión, punto(s) de generación relacionados, alturas, diámetro interior o diámetro equivalente, velocidad de flujo de gases, presión de gases, fracción seca, gasto volumétrico, temperatura de gases de salida	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera	
• Omisión o valor "cero" de alguno de los parámetros como: diámetro, velocidad, gasto volumétrico o temperatura • El Gasto volumétrico no es congruente debido a consideraciones erróneas en las magnitudes de velocidad, diámetro y conversiones • Elección incorrecta u omisión de los puntos de generación relacionados con los puntos de emisión • Considerar erróneamente las unidades fijas establecidas en la COA	**Figura 169** Características de la chimenea. **Recuadro 106** Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA **Figura 170** Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas
Tabla 2.2 Contaminantes atmosféricos normados	
Información que se solicita: punto de emisión, equipo o actividad sujeto a norma aplicable, parámetros normados, valor máximo permisible, monitoreos, sistema o equipo de control	
Documentos de soporte y referencias: NOM-039-SEMARNAT-1993 Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido y trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico en plantas productoras de ácido sulfúrico. NOM-043-SEMARNAT-1993 Emisiones a la atmósfera de partículas de fuentes fijas. NOM-046-SEMARNAT-1993 Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido de azufre, neblinas de trióxido de azufre y acido sulfúrico, provenientes de procesos de ácido dodecilbencensulfónico en fuentes fijas., NOM-085-SEMARNAT-2011. Contaminación atmosférica, niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición, Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única, manual de diseño u hojas técnicas de los equipos de control, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos de control	
• Asignación incorrecta de unidades de acuerdo a lo establecido en la NOM • Omisión de los monitoreos realizados, reportando solo los promedios • Cálculo erróneo de los promedios de los datos de monitoreo • Error en el reporte de monitoreo de años anteriores • Los equipos de control se consideran sujetos a norma (no es correcto!) • Omisión del reporte de parámetros normados	**Algoritmo 2.2** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. **Ejemplo 2.2-1** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. Actividad productiva con una norma específica **Ejemplo 2.2-2** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados **Algoritmo 2.2-1** Cálculo del promedio de mediciones directas **Recuadro 110** Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos.

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
• No se reportan todos los equipos sujetos a evaluación • Omisión de los equipos que no fueron monitoreados por realizar monitoreos representativos de algunos equipos • Omisión de parámetros específicos condicionados a través de la LAU • Inconsistencia entre el contaminante y el equipo de control reportado. • No se cumple la frecuencia de monitoreo establecida en la norma aplicable	**Ejemplo 2.2-3** Cálculo del promedio de mediciones directas **Figura 171** Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera **Figura 172** Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera.
Tabla 2.3 Emisiones anuales	
Información que se solicita: contaminante, punto de emisión, emisión anual y método de estimación	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera, datos históricos, condiciones de operación e información de corrientes de proceso, compilado de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010a), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes, Australia (NPI, 2010), factores de emisión del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, 2003), (IPCC, 2006) para los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo de Gases de Efecto Invernadero del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD) (GHGI, 2010). Documentos de referencias de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF.	
• La magnitud de la emisión reportada no corresponde con el consumo de combustible, ya sea determinada por el uso de factores u otros métodos utilizados por el establecimiento • No se reportan los contaminantes que son inherentes al tipo de combustible y/o a la normatividad aplicable • Selección errónea de unidades • Selección incorrecta de los puntos de emisión • Selección incorrecta del factor de emisión utilizado para la estimación de emisiones anuales • Las emisiones de los contaminantes normados no se determinan a partir de los datos de concentración obtenidos por medición directa. • Se omiten las emisiones generadas por los equipos presentes en el esquema de monitoreos representativos.	**Metodología 2.3** general para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Algoritmo 2.3-1** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Ejemplo 2.3-1** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Algoritmo 2.3-2** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión **Ejemplo 2.3-2** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas) **Ejemplo 2.3-3a** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión, (ejemplo con proceso de TiO_2 vía cloruro) **Ejemplo 2.3-3b** **E**stimación de emisión de gases con factores de emisión con cambio de base de concentración %V a masa por volumen **Ejemplo 2.3-3c** Cambio de base de factores de emisión **Ejemplo 2.3-4a** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes **Ejemplo 2.3-4b** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes **Ejemplo 2.3-4c** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes **Ejemplo 2.3-5** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs y COVs emitidos debido al uso de solventes en la industria farmacéutica **Ejemplo 2.3-6** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. Con consideración de la eficiencia del control de emisiones y estimación de ésta en una empresa de detergentes **Ejemplo 2.3-7a** Uso de factores de emisión para el cálculo de emisiones de COVs de una operación de recuperación de solventes **Algoritmo 2.3.3** Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos **Ejemplo 2.3-4d** Estimación de emisiones de TOCs, COVs, noCOVs e/o inorgánicos a través de aproximación polinomial con logaritmos **Recuadro 111** Fuentes de emisiones fugitivas en la industria, con la correspondiente modificación o mejora para disminuirlas y la disminución verificada de dichas mejoras. **Ejemplo 2.3-8a y 2.3-8b** Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos **Algoritmo 2.3-4** Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales **Ejemplo 2.3-7b** Uso de un balance de materiales de la operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar **Ejemplo 2.3-9** Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales para la generación de HPMC utilizando clorometano como insumo **Ejemplo 2.3-10** Balance de materiales para la determinación de partículas emitidas a la atmósfera y determinación del cumplimiento de la NOM-043-SEMARNAT-1993 **Ejemplo 2.3-11** Cálculo de las emisiones de clorometano a partir de balance de materiales para la generación del 2,2 diclorovinil dimetil fosfato **Ejemplo 2.3-4e** Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-4f** Estimación de emisiones por especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-7c** Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados **Ejemplo 2.3-12** Cálculo de emisiones de un solvente mediante la estimación del coeficiente de transferencia de materia

Metodologías y memorias de cálculo

En esta parte del documento se plantean (a manera de sugerencia) varias formas de procesar la información para llenar adecuadamente la sección II de la COA, con el fin de facilitar el reporte adecuado de la COA y así contar con información confiable.

Las compañías, datos y cantidades presentes en los ejemplos de este documento, fueron determinadas de forma arbitraria basándose en la información encontrada en la literatura al respecto, buscando solamente crear un escenario adecuado para explicar claramente alguna metodología, algoritmo y/o aspecto útil para la recopilación de información, estimación de emisiones y/o forma de hacer el reporte (donde reportar cada cosa en el programa de la COA). Cada sitio debe asegurarse de utilizar la información más adecuada ya éste es el responsable de las estimaciones que haga y lo que reporta. Si llegara a haber algún parecido de una empresa o instalación (ficticia) usada en un ejemplo con alguna real, es solamente por el uso de literatura sobre procesos y efectos ambientales que existe sobre las actividades realizadas en el sector industrial y no pretende acusar o dañar a ninguna empresa, planta o sitio de trabajo. Esta guía solo pretende ayudar a elaborar un buen reporte de la COA y a corregir los errores detectados en la misma para así, tener información confiable que permita tomar las mejores decisiones en beneficio de todos.

Para hacer más clara la interpretación de esta parte de la guía, en la redacción, se considera que la palabra “tabla” se refiere a una parte del formato de reporte de la COA (como la “tabla 2.3”, la “tabla 5.2” etc.) donde se debe de cargar cierta información a menos que se especifique otra cosa (por ejemplo, la “tabla 2.6 del protocolo de fugas de las USEPA” es una parte del documento o referencia anterior y no del formato de reporte de la COA), mientras que la palabra “recuadro” se refiere a una parte de este documento (esta guía) donde hay información, resultados, etc. La palabra “apartado” se usa como sinónimo de “tabla” (para no repetirla tantas veces) o para referirse a una parte del formato de reporte de la COA (por ejemplo, el apartado 1.1 contiene el diagrama de operación y funcionamiento y no es propiamente una tabla de información).

Los ejemplos presentados en esta guía se hicieron pensando en la estimación y/o forma (adecuada) de reportar la información que se necesita para un cierto apartado o tabla de la COA, sin embargo, algunos de ellos aplican para varios apartados o tablas de la COA.

Estas guías están sujetas a modificación por actualización y mejora, por lo cual se podrá completar con otras fuentes de información que el sector industrial pueda proporcionar, sugerir o proponer mediante la revisión y diálogo con la autoridad.

Tabla 2.1.1. Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes

En esta tabla se reporta información muy relacionada con el apartado 1.4.1, por lo que la forma de obtenerla es parecida (y además debe de ser congruente con esta última); a continuación se presentan diversas metodologías que pueden ser de utilidad para diferentes casos.

Una vez que se tiene a la mano la información que se solicita de cada equipo como la clave del equipo o actividad, punto de generación (el cual debe estar relacionado con el diagrama de funcionamiento de la COA.), tiempo de operación (h/año), tipo de emisión (conducida, fugitiva, a cielo abierto), capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo (igual o menor a la de diseño), unidad (CC, MJ/hora etc.), tipo de quemador (frontal, atmosférico, tangencial etc.) y el tipo de combustible usado, se puede proceder al cálculo del consumo de combustible por equipo.

Nota: Si un equipo utiliza 2 combustibles, se puede reportar como “2” equipos, teniendo en cuenta el tiempo de operación y la potencia térmica (cuanto calor genera por unidad de tiempo a partir de qué combustible, ver metodología 2.1.1 más adelante).

Medición directa del consumo de combustible

Igual que la presentada para la tabla 1.4.1 si es posible medir directamente cuanto combustible gasto cada equipo, se ingresa la información en esta tabla.

Compras de combustibles

Igual que la que se vio para la tabla 1.4.1 siempre y cuando sea posible.

Estimación indirecta por energía consumida teórica

Ver las metodologías de estimación para la tabla 1.4.1.

Algoritmo 2.1.1 Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo

En el supuesto de que se obtenga la información del total de combustibles utilizados en el año pero no se cuente con la información de la capacidad calorífica de éstos, entonces a partir del cálculo de la energía teórica consumida total y las correspondientes fracciones de ésta por equipo, se puede asignar un consumo a cada uno de éstos, el algoritmo es parecido al de la metodología anterior.

1. Obtener consumo total por tipo de combustible (gas natural, diesel, carbón

etc.), este dato debe de ser igual con el reportado en la tabla 1.4.1.

Si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora que contenga los mismos campos que la misma mostrada en el software de la COA como la mostrada a continuación.

Recuadro 104. Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica

							Equipo de combustión			
Clave del equipo maquinaria o actividad	**Punto de generación**	**Tiempo de operación (h/año)**	**Tipo de emisión**	**Capacidad de diseño**	**Capacidad de Operación**	**Unidad**	**Tipo quemador**	**Consumo Combustible**	**Tipo Combustible**	**Unidad**

2. Se multiplica la capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía teórica utilizada por cada equipo.

   Si un equipo utiliza dos o más tipos de combustibles, (opera con uno a la vez o varios al mismo tiempo) se debe de tener claro cuál es la capacidad operación, teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación para cada combustible, el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente (ver nota del paso 6 de este algoritmo más adelante).

3. Se suma la energía teórica de cada equipo, para obtener el total teórico de energía consumida.

4. La energía utilizada por equipo se divide entre el total teórico, obteniéndose una fracción (número entre cero y uno), que corresponde al consumo proporcional del tipo de combustible que se está analizando (gas natural, gas LP, carbón etc.)

5. Se multiplica cada fracción de consumo energético por el total del consumo de combustible en cuestión, mismo que debe estar reportado en la tabla 1.4.1, los resultados son los que se ingresan a la COA.

6. Este algoritmo se repite para cada tipo de combustible, como ya se mencionó, sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se realizará el cálculo correspondiente para cada combustible y se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente.

Metodología 2.1.1. para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes

Para aquellos equipos que consumen más de 1 combustible se recomienda indicar este equipo desde el diagrama de funcionamiento a través de un bloque y por cada combustible utilizado generar un bloque adicional, tomando como referencia para su identificación el mismo número que se generó para indicar al equipo, seguido por un número adicional consecutivo iniciando por el número 1 para el primer combustible utilizado, el número 2 para el segundo combustible utilizado, y así sucesivamente; de tal manera que en esta tabla (la 2.1.1) quedarán indicadas las características de operación del equipo conforme a cada tipo de combustible utilizado, de acuerdo a la siguiente figura:

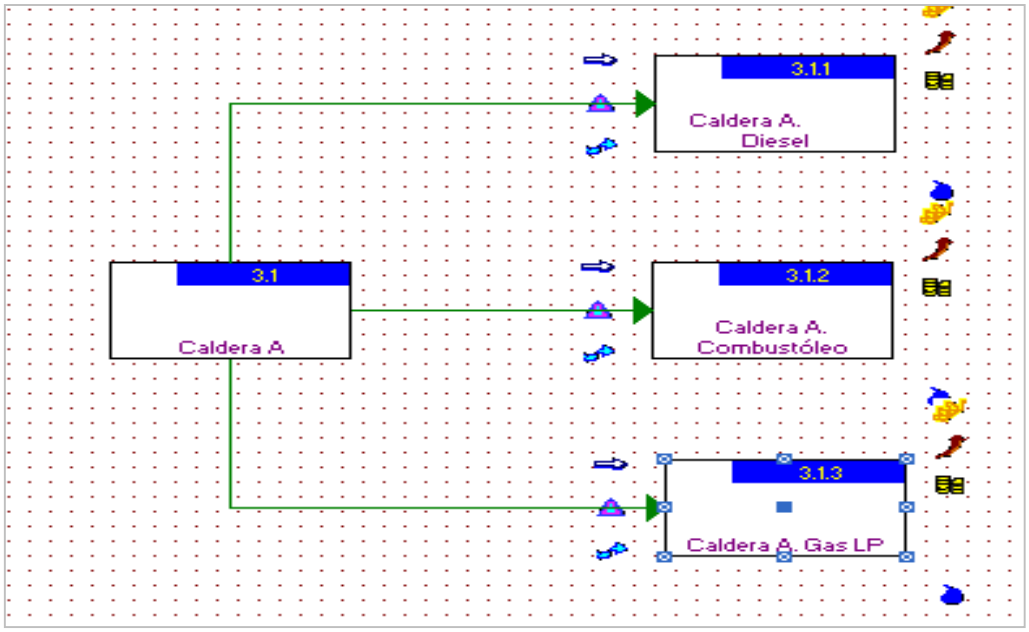


Figura 172. Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible

El bloque general es el 3.1, mientras que los bloques 3.1.1, 3.1.2 y 3.13 son los insertados para subsanar la pequeña deficiencia del software y permitir capturar la información de equipos con estas características.

Ejemplo 2.1-1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo

Supóngase que una cierta empresa del sector utiliza equipos de combustión en su proceso para este ejemplo. La siguiente figura muestra una hoja de cálculo que se usó como apoyo para llenar la tabla 2.1.1 de la COA haciendo la estimación con el algoritmo descrito, en ella está la información colectada junto con los cálculos realizados.

Clave del equipo maquinaria o actividad	Punto de generacior	Tiempo de op (h/año)	Tipo de emisión	Cap diseño	Cap Op	Unidad	Energia Con. MJ/año	Fraccion EC.	Tipo quemador	Consumo Comb	Tipo Combustible	Unidad
028	2.3	8,600	C	990	901	MJ/h	7,747,740	0.054	332 C. Abierto	211,411.61	GN	m3
028	2.4	8,600	C	3,200	3,040	MJ/h	26,144,000	0.181	332 C. Abierto	713,388.05	GN	m3
028	2.5	8,600	C	13,000	12,870	MJ/h	110,682,000	0.766	332 C. Abierto	3,020,165.87	GN	m3
028	2.3	8,000	C	1,050	1,008	MJ/h	8,064,000	0.294	330 Cañon	236.43	DI	m3
028	2.4	7,543	C	1,200	1,128	MJ/h	8,508,504	0.310	330 Cañon	249.46	DI	m3
028	2.5	7,765	C	1,500	1,395	MJ/h	10,832,175	0.395	330 Cañon	317.59	DI	m3
029	2.9	8,500	C	6,000	5,820	MJ/h	49,470,000	0.225	330 Cañon	13,248.53	LP	m3
029	2.11	7,550	C	7,000	6,370	MJ/h	48,093,500	0.218	330 Cañon	12,879.89	LP	m3
029	2.12	7,789	C	8,000	7,440	MJ/h	57,950,160	0.263	330 Cañon	15,519.59	LP	m3
029	2.13	7,344	C	9,000	8,820	MJ/h	64,774,080	0.294	330 Cañon	17,347.10	LP	m3

Figura 173. Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

La energía consumida es el producto de multiplicar el tiempo de operación (horas por año) por la capacidad de operación, es decir la capacidad real que tiene el equipo, misma que frecuentemente es menor a la de diseño.

$$\text{Capacidad de operación } \frac{\text{MJ}}{\text{h}} * \frac{\text{horas de op}}{\text{año}} = \text{Energía Consumida } \frac{\text{MJ}}{\text{año}}$$

Para calcular la fracción de energía consumida, se hizo la suma por tipo de combustible, a partir de la capacidad de operación o energía consumida real de cada equipo, obteniendo el total de energía consumida, para el caso del gas natural (GN) se sumó 7,747,740 MJ/año más 26,144,000MJ/h más 110,682,000MJ/año, dando un total de 144,573,740 MJ/año provenientes del consumo de este combustible, se hizo lo mismo para los otros de forma automática en la hoja de cálculo.

Luego se hizo la división de la energía consumida por año en cada equipo entre el total de energía consumida, para el mismo caso del gas natural se dividió 7,747,740, 26,144,000 y 110,682,000 entre 144,573,740 MJ/año, para obtener las fracciones 0.054, 0.181 y 0.766 (redondeado a 3 cifras decimales) respectivamente, se hizo lo mismo con los otros combustibles.

Ahora, con las fracciones calculadas y la información de los totales de consumo de combustibles (que deben ser los congruentes con los capturados en la tabla 1.4.1 de la COA), mostrados a continuación.

Recuadro 105. Resultados del cálculo del consumo de combustible estimando el consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión.

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
Gas natural	3,944,965.54	m^3
Diesel	803.49	m^3
Gas licuado de petróleo (LP)	58,995.11	m^3

Nota: Las cantidades de cada combustible, son congruentes con los poderes caloríficos brutos obtenidos del (IPCC, 2003) para el gas natural se tiene un PCB de 0.037GJ/ton, para el diesel es de 34.107GJ/m^3 y el gas LP es de 3.734GJ/m^3.

Se calcula cuánto combustible de cada tipo se utilizó en cada equipo al multiplicar el total de cada tipo de combustible por la correspondiente fracción para el equipo en cuestión, nuevamente, para el caso del gas natural, hay 3 equipos que lo consumieron, el cálculo consiste en multiplicar 0.054, 0.181 y 0.766 por el total del consumido en la instalación (3,944,965.54m^3), dando 211,411.61, 713,388.05 y 3,020,165.97m^3 consumidos respectivamente, se sigue el mismo procedimiento con los otros combustibles y equipos.

Tabla 2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas

Esta tabla requiere de información sobre las chimeneas y ductos que conducen las emisiones generadas en el proceso productivo, en este caso, en las instalaciones de la industria química, la metodología a seguir es conseguir la información adecuada y capturarla.

Algunos de los documentos de donde se puede extraer la información son los estudios de muestreo de contaminantes, mismos que muchas veces traen información resumida explícitamente para llenar esta tabla de la COA, en la siguiente figura se muestra un ejemplo.

Informe de emisiones a la Atmósfera, detalle de las chimeneas

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS PARA COA PUNTO 2,1,2

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	UNIDADES	RESULTADO
		Caldera No 2
Diametro interior	(m)	0,60
Velocidad de flujo de gases [1]	(m/s)	14,12
Gasto Volumétrico [1]	(m3/min)	114,49
Temperatura de gases de salida [1]	(°C)	208

Figura 174. Características de la chimenea. Apartado de las características y condiciones de una chimenea, obtenidas de un estudio de emisiones a la atmósfera, solicitado por una empresa, en el cual se observa que se pidió al laboratorio, detallar información requerida por la tabla 2.1.2 de la COA.

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en el siguiente recuadro.

Recuadro 106. Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA

Ducto o chimenea	Punto de emisión	Puntos de generación relacionados	Altura 1 (m)	Altura 2 (m)	Diámetro interior o equivalente (m)	Velocidad de flujo de gases (m/s)	Presión (mmHg)	Frac seca (%)	Gasto volumétrico (m3/min)	Temperatura de gases de salida (°C)

Para reportar las alturas 1 y 2 de la chimenea (en metros), considere, que la altura 1 es la altura en metros de la chimenea o ducto de emisión medida a partir del nivel de piso y la altura 2 es la altura de la chimenea o ducto de emisión medida después de la última perturbación a la salida de la pluma de gases, tal como se muestra en la siguiente figura:

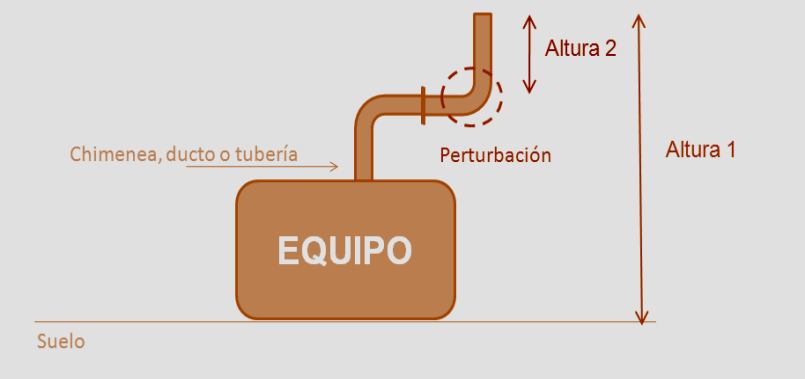


Figura 175. Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas

Para mayores detalles con respecto a las especificaciones que deben guardar las chimeneas, consultar las normas técnicas NMX-AA-009-1993-SCFI y NMX-AA-023-1986.

Esta información está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento de la COA (apartado 1.1). Cada chimenea puede indicarse con un bloque y debe estar relacionada con otros bloques que describen a una o varias actividades del proceso o servicios auxiliares que generan emisiones, siempre y cuando éstas sean conducidas a través de la chimenea referida.

Tabla 2.2. Contaminantes Atmosféricos Normados

Esta tabla pide información sobre los contaminantes emitidos o descargados a la atmósfera que son solicitados por normas (parámetros normados), para llenarla se necesita tanto de recopilar información propia de dichos parámetros normados como llevar a cabo cálculos muy sencillos (promedio de mediciones), pedidos por las mismas normas.

A continuación se presenta una metodología sugerida para recopilar la información de los parámetros normados y otra para hacer el cálculo del promedio de las mediciones solicitadas por las diferentes normas, todo esto para poder llenar apropiadamente esta tabla.

Algoritmo 2.2. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados

1. Se identifican qué etapas y/o equipos de proceso generan emisiones a la atmosfera, para esto, la información recopilada para hacer el diagrama de operación y funcionamiento de la COA es útil.

2. Se buscan las normas que aplican a la actividad en sí, como referencia para el sector se conoce la siguiente serie de normas en materia ambiental.

   - Para los equipos de combustión en donde los gases de combustión provengan solo de los combustibles, como calentadores, calderas etc., aplica la NOM-085-SEMARNAT-2011, no existe otra norma específica para este tipo de equipos.
   - Para la emisión de partículas sólidas, provenientes de fuentes fijas se utiliza la NOM-043-SEMARNAT-1993
   - Para procesos productores de ácido sulfúrico, aplica la NOM-039-SEMARNAT 1993
   - Para procesos productores de ácido dodecilbencensulfónico aplica la NOM-046-SEMARNAT 1993

3. Con la información del proceso y de las normas que le aplican, se determina qué contaminantes están específicamente regulados en las normas. El punto de emisión, que es una referencia al número de bloque del diagrama de operación y funcionamiento del apartado 1.1 y el método de estimación (medición directa o estimación indirecta).

   Cuando no aplica una norma para los contaminantes emitidos, su emisión puede ser estimada por factores de emisión, uso de datos históricos, balance de materiales, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos entre otros.

4. Para los parámetros normados se extrae de las normas el nivel máximo permisible (límite legal de la emisión), la frecuencia mínima de monitoreo y el método de evaluación (la forma en que un laboratorio debe de hacer la estimación), el método analítico puede estar detallado en otro documento, mismo que el laboratorio o empresa encargada de hacerlo debe de seguir.

⚠ Los laboratorios deben de estar acreditados por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

Ejemplo 2.2-1. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. Actividad productiva con una norma específica

Supóngase que la siguiente lista contiene información de una instalación que elabora 530ton/día de ácido sulfúrico concentrado al 98.6% mediante un proceso de contacto simple como el descrito previamente en este documento, la planta está recién construida y ubicada en la zona metropolitana del valle de México, con la obligación de reportar la COA. Partiendo de la información de proceso, se detallan las operaciones y equipos congruentemente con el apartado 1.1 de la COA.

- Tanque de azufre fundido,
- Bombas de azufre,
- Cámara de combustión,
- Calentador de recuperación de energía,
- Unidad de remoción de mercurio,
- Reactor de oxidación,
- Torre de absorción,
- Eliminador de niebla,
- Recuperador de SO_2 (lavador de gases de cola con H_2O_2),
- Torre de secado de aire de combustión,
- Intercambiadores de calor,
- Compresor de aire,
- Tanque de ácido sulfúrico,
- Bombas de ácido sulfúrico.

Para identificar las normas aplicables se analiza la información obtenida en el paso anterior y se compara con el campo de aplicación de las normas existentes, para este caso es como sigue:

- Puesto que esta actividad productiva tiene una norma específica, se recurre a ella, la NOM-039-SEMARNAT-1993.

Para determinar cuáles de las emisiones de contaminantes son parámetros normados se busca en el contenido de la norma, poniendo cuidado en aquellas bases que determinan bajo qué condiciones se aplicará la ésta. La información se extrae para poderla entender y hacer cumplir. Para este caso es sencillo, puesto que la norma exige que se emitan 3kg de SO_2 por tonelada de H_2SO_4 al 100% para una instalación nueva que produce 522.58ton/día de H_2SO_4 (equivalente a 530ton/día de H_2SO_4 al 98.6%).

Finalmente, la instalación debe de emitir a la atmósfera una cantidad igual o menor de 1567.74kg de SO_2 por día para cumplir con lo que pide la norma citada.

Hay que recordar que la COA pide el reporte de todos los contaminantes generados aunque no estén en ninguna norma (siempre y cuando sea factible estimarlos).

Ejemplo 2.2-2. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados

Supóngase que se tiene una instalación que sintetiza anhídrido ftálico, ubicada en la zona metropolitana del valle de México, con la obligación de reportar la COA. Partiendo de la información de proceso, se detalla la siguiente lista de operaciones y equipos, misma que debe de ser congruente con el apartado 1.1 de la COA.

- Filtro y compresor de aire,
- Turbina de vapor (compresor de aire),
- Precalentador de aire,
- Vaporizador de o-xileno (mismo calentador que para el precalentador de aire),
- Reactor,
- Sistema de enfriamiento del reactor y generación de vapor,
- Recuperador de calor del efluente principal del reactor (generación de vapor),
- Condensadores,
- Almacenamiento temporal de ácido ftálico,
- Unidad de deshidratación de ácido ftálico,
- Unidad de destilación de anhídrido ftálico (separación y purificación),
- Tanque de almacenamiento de anhídrido ftálico fundido,
- Unidad de elaboración de hojuelas y empaque de producto,
- Caldera auxiliar.

Ahora, se determinan aquellos equipos o etapas de proceso que son puntos de emisión de contaminantes con base en lo que se conoce sobre el proceso productivo de la empresa (se puede determinar a partir del conocimiento y experiencia de los ingenieros de proceso, de los dosieres de equipos, DTIs, DFPs, estudios ambientales, el laboratorio etc.). El siguiente recuadro muestra la información recopilada para este ejemplo.

Recuadro 107. Información sobre la relación de los distintos puntos de generación de contaminantes en el proceso y operaciones conexas con los contaminantes identificados

Etapa de proceso (equipo o actividad)	**# Bloque**	**Notas**	**Posibles contaminantes**
Calentador del precalentador de aire y vaporizador de orto xileno. (supóngase que el equipo usa diesel, solo para fines del ejemplo)	2.1	Calentador de 10.5GJ/h de diesel	Gases de combustión
Condensadores (Venteo principal del proceso)	2.3	Corriente proveniente del reactor	CO, SOx, partículas, COVs
Almacenamiento temporal de ácido ftálico	2.5	Emisiones fugitivas	COVs. (Ácido ftálico principalmente) son insignificantes
Unidad de deshidratación del ácido ftálico	2.10		Hidrocarburos, partículas
Unidad de destilación de anhídrido	2.15		Hidrocarburos, partículas

Etapa de proceso (equipo o actividad)	# Bloque	Notas	Posibles contaminantes
ftálico			
Tanque de almacenamiento de anhídrido ftálico fundido	2.17	Emisiones fugitivas	COVs. (anhídrido ftálico principalmente) son insignificantes
Unidad de elaboración de hojuelas y empaque de producto	2.18	Es opcional	Partículas. Son insignificantes
Caldera Auxiliar	2.20	0.650GJ/h, para servicios, usa gas natural.	Gases de combustión

Nota 1: Los equipos de control de emisiones no generan contaminantes, éstos son parte de algún otro equipo en dónde propiamente se producen (punto de generación); por ello, el equipo de control de emisiones muchas veces representa sólo el punto de emisión, que se reporta como tal en la sección II de la COA.

Para identificar las normas aplicables se analiza la información obtenida en el paso anterior y se compara con la proporcionada por las normas, para este ejemplo es el siguiente:

- La caldera auxiliar y el calentador son normados por la NOM-085-SEMARNAT-2011 (publicada en el DOF el 2 de febrero del 2012) ya que son equipos de calentamiento indirecto. En ellos, los gases de combustión se generan a partir del combustible usado y no tocan a la corriente que calientan, sino que lo hacen a través de un material que sirve de barrera entre ambos (como el acero de un tubo),
- Para los otros puntos de emisión de contaminantes no hay una norma en particular. Solo la NOM-043 SEMARNAT 1994 para la emisión de partículas aplica para el venteo principal del proceso (vía condensadores), las unidades de deshidratación, destilación y elaboración de hojuelas y empaque.

Para determinar cuáles de las emisiones de contaminantes son parámetros normados se busca en el contenido de las normas, poniendo cuidado en aquellas bases que determinan bajo qué condiciones se aplicará la norma, el recuadro siguiente muestra la información obtenida.

Recuadro 108. Relación de los puntos de generación de contaminantes, los contaminantes generados, las normas aplicables y las bases para la aplicación del nivel máximo permisible en cada caso

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Norma	Bases para la aplicación del nivel máximo permisible
2.20	Caldera auxiliar de 0.65GJ/h que usa gas natural	CO	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 0.53 y 5.3GJ/h, combustible gaseoso, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible)
2.1	Calentador	Partículas	NOM-085-	Equipo de combustión entre 5.3 y

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Norma	Bases para la aplicación del nivel máximo permisible
	de 10.5GJ/h de diesel	SO_2	SEMARNAT -2011	42.4GJ/h, combustible líquido, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		NOx		
		CO		
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible).
2.3	Venteo principal del proceso[2]	SOx	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible).
		CO		
		COVs		
		Otros		
		Partículas	NOM-043-SEMARNAT	Depende del flujo de gases en m^3/min a 298ºC y 101.325kPa, base seca (para zonas críticas en este caso).
2.5	Almacenamiento temporal de ácido ftálico[2]	COVs. (Ácido ftálico principalmente) son insignificantes	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible).
2.10	Unidad de deshidratación del ácido ftálico[2]	Partículas	NOM-043-SEMARNAT	Depende del flujo de gases en m^3/min a 298ºC y 101.325kPa, base seca (para zonas críticas en este caso).
		Hidrocarburos	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible).
2.15	Unidad de destilación de anhídrido ftálico[2]	Partículas	NOM-043-SEMARNAT	Depende del flujo de gases en m^3/min a 298ºC y 101.325kPa, base seca (para zonas críticas en este caso).
		Hidrocarburos	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible).
2.17	Tanque de almacenamiento de anhídrido ftálico fundido[2]	Hidrocarburos	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible).
2.18	Unidad de elaboración de hojuelas y empaque de	Partículas. Son insignificantes	NOM-043-SEMARNAT	Depende del flujo de gases en m^3/min a 298ºC y 101.325kPa, base seca (para zonas críticas en este caso).

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Norma	Bases para la aplicación del nivel máximo permisible
	producto[2]			

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.

Nota 2: Los contaminantes emitidos por el proceso que no están normados, se deben de estimar por otros medios como balance de materiales, factores de emisión, modelos matemáticos etc. (cuando sea posible hacerlo). Haciendo necesario recurrir al conocimiento del proceso y literatura específica para hacer las estimaciones. Para este caso, en la descripción de proceso de este documento, se tiene mayor detalle sobre la cantidad y especies químicas que constituyen los contaminantes para un proceso similar al usado en este ejemplo. También se pueden consultar las fuentes como el AP42 sección 6.5 “Phthalic anhydride”.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4 etc.), la SEMARNAT pide que se usen los factores de emisión del IPCC, mismos que se resumen en el anexo II de este documento. Para los demás gases de combustión se puede usar el AP42 secciones I y III. Para la estimación de dioxinas y furanos se puede recurrir al Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos que están en el **anexo II** de este documento.

Ya que se identificaron los parámetros normados, se extrae la información necesaria de cada uno, como el nivel máximo permisible y la frecuencia mínima de medición. Hay que considerar que algunos límites máximos están en función de la capacidad del equipo, tipo de combustible, la localización geográfica de la instalación, flujo de gases, tipo de tecnología o proceso productivo, así como si se trata de una instalación existente, modificada o nueva; la información se muestra en el recuadro siguiente.

Recuadro 109. Relación de los puntos de emisión, contaminantes normados, nivel máximo permisible y método de estimación y frecuencia aplicable, según las normas aplicables en cada caso

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Nivel máximo permisible	Método de estimación y frecuencia
2.3	Caldera auxiliar de 0.65GJ/h que usa gas natural	CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química-Anual
		Otros: según el combustible utilizado[1]		Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.5	Calentador de 10.5GJ/h de diesel	Partículas	75 mg/m^3	NMX-AA-010-2001. Anual
		SO_2	550 ppmv	Factores de emisión, análisis en chimenea o análisis químicos del combustible. Anual
		NOx	190 ppmv	NOM-098-SEMARNAT Anexo 2 o Método 7e USEPA. anual
		CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química-Anual.
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Varia	Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.

Para el caso de los otros puntos de emisión que generan partículas la “NOM-045-SEMARNAT 1993” marca que el método de estimación y frecuencia son como lo dice la norma “NMX-AA-010-2001”.

Algoritmo 2.2-1. Cálculo del promedio de mediciones directas

Éste permite obtener el promedio aritmético común de los datos que se toman de un estudio de laboratorio.

1. Obtener la información del laboratorio o estudio de emisiones de la empresa, para auxiliarse, se sugiere utilizar una bitácora con los mismos campos que la tabla 2.2 de la COA como la que se muestra en el siguiente recuadro.

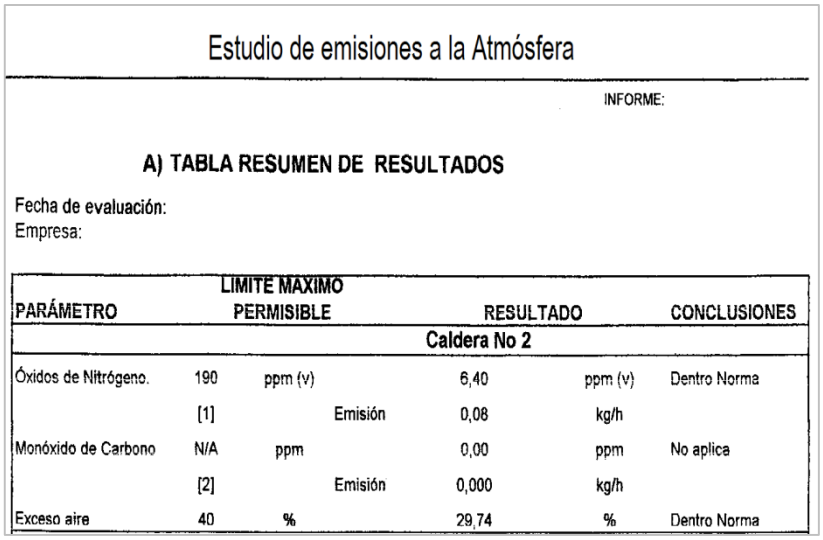
Recuadro 110. Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos

						Monitoreos						Sistema o equipo de control de emisiones		
Punto de emisión	Equipo o actividad sujeto a norma	Norma aplicable	Parámetro normado	Valor max perm	Unidad	1	2	3	4	Valor promedio	Unidad	Clave	Eficiencia %	Método de Cálculo Eficiencia

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) no calcula el promedio es necesario hacerlo, solamente se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, se debe de cuidar que la información corresponda al punto reportado, y que las unidades estén conforme a lo especificado en la norma correspondiente.

Ejemplo 2.2-3. Cálculo del promedio de mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 2.2 se parte de la información de los estudios de emisiones, supóngase que se cuenta con el siguiente análisis de laboratorio (ver figura siguiente) y éste es el adecuado para tomar la información (es un equipo de combustión entre 5,250 a 43,000 MJ/h de capacidad).



Estudio de emisiones a la Atmósfera

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	LIMITE MÁXIMO PERMISIBLE			RESULTADO		CONCLUSIONES
Caldera No 2						
Óxidos de Nitrógeno.	190	ppm (v)		6,40	ppm (v)	Dentro Norma
	[1]		Emisión	0,08	kg/h	
Monóxido de Carbono	N/A	ppm		0,00	ppm	No aplica
	[2]		Emisión	0,000	kg/h	
Exceso aire	40	%		29,74	%	Dentro Norma

[1] Concentraciones a 760mmHg 25ºC y 5% de O_2
[2] Concentraciones a condiciones de evaluación

Figura 176. Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera.

En éste se miden los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y exceso de aire para una caldera.

La medición de monóxido de carbono se usa para calcular el exceso de aire

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en la siguiente figura.

						Monitoreos						control de emisiones		
Punto de emision	Equipo o act sujeto a norma	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad	Clave	Eficiencia %	Met Cal Ef
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Nox	190	ppmv	8.4	10.6			9.5	ppmv	OC1	80	DI
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Ex de aire	40	%	29.54	26.44			27.99	%	NA	NA	

Figura 177. Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera

Nótese que en la hoja de cálculo se incluyó otra medición (para poder hacer un promedio, la NOM-85 pide como mínimo una) y que el punto de emisión vincula esta tabla de la COA al apartado 1.1 de la misma, la operación es, para el caso de los NOx es (8.4 + 10.6)/2=9.5ppm, se hace lo mismo para el exceso de aire.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de los estudios reales y fue tomado antes de la publicación de la NOM-085 SEMARNAT 2011.

Tabla 2.3. Emisiones anuales

En la presente se reportan tal cual las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto los normados como los no normados, para poder llenar adecuadamente esta parte de la COA se muestran diversas metodologías para realizar los cálculos.

Metodología 2.3. general para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Para el caso de las sustancias que no están catalogadas como RETC se reportan en la tabla correspondiente (2.3 para las emisiones al aire, 3.2.3 para emisiones o transferencias a través de las descargas de agua, generadas de la operación normal etc.), pero para el caso de las sustancias RETC es importante determinar en donde se deben reportar, por lo anterior es necesario tener completa la información y los cálculos (al menos) del % de sustancias RETC, en los insumos, las emisiones a la atmósfera, las transferencias y emisiones líquidas, las transferencias de residuos peligrosos y de sustancias RETC contenidos en ellas (secciones 1.2, 1.3, 2.3, 3.2.3 y 4.1, en congruencia con las secciones 1.1, 2.2 y 3.2.1 para la operación normal). También se deben de considerar los equivalentes (emisiones y/o transferencias al aire, agua, suelo y RPs) de la operación anormal (arranques, paros y/o accidentes), para poder tomarlos en cuenta en los cálculos.

Por otra parte en las tablas 1.2 y 1.3 se reportan los insumos y productos “totales” respectivamente, mientras que en la tabla 5.1, solo se debe reportar la masa de la sustancia RETC contenida en ellos (si es el caso), dicha cantidad, debe estar basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Una situación similar ocurre entre la tabla 4.1 y la 5.2, pues en la tabla 4.1 se reporta la cantidad total de residuo peligroso generado, mientras que en la tabla 5.2 sólo se debe reportar (en transferencias) la cantidad de la sustancia RETC contenida en el residuo, basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Se sugiere ver la metodología 5.2 para tener más claro en donde reportar cada cosa, el resto de las metodologías expuestas para la tabla 2.3, 3.2.3 y 4.1 ayudan a obtener la información con la cual se evaluará en qué tabla se reportan los contaminantes (todas las metodologías expuestas en el presente documento en las diferentes secciones, son complementarias ya que sirven para determinar los totales necesarios para tomar las decisiones).

Para comenzar con el análisis de la información solicitada en la tabla 2.3, donde se reportan las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto para los contaminantes normados como los no normados. A continuación se muestra un ejemplo de estimación de emisiones a partir de datos obtenidos por medición directa.

Algoritmo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Generalmente, los laboratorios que hacen muestreos de contaminantes atmosféricos, los reportan en unidades como partes por millón en volumen o mg/m^3 por lo que hay que convertir dichas unidades a masa por año (kg/año, ton/año etc.).

1. Se consiguen los pesos moleculares de las sustancias que se van a utilizar,

para calcularlos, se utiliza una tabla periódica de elementos para obtener las masas atómicas de los elementos que integran una molécula, mismas que al sumarse constituyen el dato deseado.

2. Se obtiene el volumen molar a condiciones que reporte el laboratorio, generalmente se reportan las cantidades bajo condiciones estándar, que corresponden a 25ºC (298.15K) y 760mmHg (una atmósfera de presión), para esto se puede utilizar la ecuación de gases ideales con una R = 0.082 Latm/(molK):

$$\text{Volumen molar} = \frac{\text{NRT}}{\text{P}} = \frac{(1\text{mol})(298.15\text{K})(0.082\text{Latm/molK})}{1\text{atm}} = 24.47\text{L}$$

3. Se divide el peso molecular del contaminante entre el volumen molar, para obtener la masa (gramos, libras, toneladas etc.) contenidas por cada unidad de volumen (g/L kg/L); como ya se explicó, generalmente se va a trabajar con g/mol, l/mol y g/L para cada caso.

   Un mol de cualquier gas, ocupa el mismo volumen, solo determinado por su temperatura y presión.

4. Una parte por millón en volumen es equivalente a una fracción de 1/1000,000 del volumen considerado, “n” partes por millón equivalen a una fracción de n/1000,000 del volumen considerado.

5. Se toma la concentración en ppm volumen promedio (reportados en la tabla 2.2 de la COA) y se aplican los pasos anteriores, así como las equivalencias de unidades necesarias (1,000L igual a un m^3, 1000mg igual a un gramo):

$$\frac{\text{X mg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{Peso Molecular g/mol}}{\text{Volumen molar L/mol}} * \frac{\text{C ppm}}{1\text{x}10^6} * \frac{1{,}000\text{L}}{\text{m}^3} * \frac{1{,}000\text{mg}}{\text{g}} = \frac{\text{C} * \text{PM}}{24.47}$$

   En la ecuación anterior la “C” representa la concentración en ppm volumen y la “X” el valor (a calcular) de la concentración en mg/m^3, como podrá notarse, todas estas operaciones son iguales a multiplicar la concentración de partes por millón en volumen, por el peso molecular de la sustancia en sí y dividir el producto anterior entre el volumen molar a condiciones estándar (para este caso).

6. Para transformar la concentración expresada en mg/m^3 a unidades de emisión por año (kg/año por ejemplo) se multiplica la concentración promedio del contaminante por el flujo de los gases de chimenea (generalmente en m^3/min) por el tiempo de operación al año (horas) por el factor de conversión de mg a kg (un kg tiene 1,000,000 miligramos) y de minutos a horas (una hora tiene 60 minutos):

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{X\ mg}{m^3} * \frac{F * m^3}{min} * \frac{T\ horas}{año} * \frac{60min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg}$$

En la ecuación anterior la “E” representa la emisión del contaminante en cuestión en kg/año, la “X” representa la concentración del contaminante en mg/m^3, la “F” representa el flujo de salida de la emisión con el contaminante en m^3/min (unidad común), la “T” es el tiempo de emisión que debe ser prácticamente igual al tiempo de operación del equipo o etapa de proceso que produce o libera el contaminante.

7. Se repite el procedimiento para cada punto de emisión del mismo contaminante y para cada tipo de contaminante (todos sus puntos de emisión), y se capturan en la tabla 2.3 (una hoja de cálculo puede ayudar mucho para realizar este algoritmo o algún otro para ajustar las unidades de las mediciones)

Ejemplo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Para ejemplificar el algoritmo anterior, supóngase una empresa del sector va a realizar la siguiente conversión de unidades sobre un parámetro normado. Para hacerlo, se usó la una hoja de cálculo como apoyo mostrada en la siguiente figura.

R=	0.082148 Latm/molK		P=	1 atm	V	
T=	298.15 K		N=	1 mol	24.49	L
Parametro normado	PM (g/gmol)	Tiempo de op (horas/año)	C PPMv	F m3/min	X mg/m3	E kg/año
SO2	64.05	4,147.00	345.00	3,187.57	902.21	715,568.87

Figura 178. Hoja de cálculo para la estimación de contaminantes por medición directa

Para este caso, el parámetro normado es el dióxido de azufre, cuyo peso molecular es de 64.05g/mol (se deja al lector comprobarlo), el tiempo de operación, la concentración promedio (base seca) y el flujo de los gases de salida se fijaron arbitrariamente para fines de este ejemplo.

Con los datos en la parte superior de la figura se calculó el volumen molar a las condiciones dadas (estándar), para calcular la concentración en mg/m^3 se hizo el siguiente cálculo:

$$\frac{\mathrm{X\ mg}}{\mathrm{m^3}} = \frac{\mathrm{C} * \mathrm{PM}}{24.4483} = \frac{345\mathrm{ppmv} * 64.05\mathrm{g/mol}}{24.47\mathrm{L/mol}} = \frac{902.21\mathrm{mg}}{\mathrm{m^3}}$$

Para calcular la emisión final se multiplica el flujo, por el tiempo de operación, por la

concentración anterior:

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{902.21\ mg}{m^3} * \frac{3{,}187.57 * m^3}{min} * \frac{4{,}147\ horas}{año} * \frac{60min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg} = \frac{715{,}568.87kg}{año}$$

Factores de emisión

Son números que relacionan alguna variable del proceso con la emisión de algún contaminante o familia de contaminantes específicos, básicamente lo que hay que hacer es seleccionar el factor de emisión adecuado para la emisión a estimar y hacer el cálculo con la variable correcta del proceso, misma que está en función de la forma en la que se obtuvo el factor de emisión. Para estimar las sustancias emitidas que no están normadas, considere el siguiente algoritmo.

Algoritmo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión

1. Buscar en la literatura los factores de emisión de utilidad para estimar las emisiones que no fueron obtenidas por medición directa, usualmente se usan aquellos del AP-42 de la USEPA (EEUU), NPI de Australia, los del IPCC, la información contenida en los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de Unión Europea y los homónimos correspondientes a varios países Europeos (como Alemania y España) entre otros.

2. Dentro de la literatura, encontrar el factor de emisión más adecuado para la estimación a realizar.

3. Determinar qué variable hay que conocer para usarse con el factor y la forma en la que se debe hacer el cálculo, esto es muy importante ya que se necesitará conocer el valor de la variable de proceso aplicable y como es que el autor (del factor de emisión) hizo la relación entre ellos.

   Usualmente las variables de proceso relacionadas a los factores de emisión son la cantidad de combustible o materia prima consumida, así como la producción y la operación a realizar es una simple multiplicación.

4. Si hay un método de control de emisiones (disminución o eliminación), para la que se está estimando (hay que cerciorarse de que dicho método tiene algún efecto sobre la emisión que se está calculando), se añade al cálculo, usualmente mediante otra multiplicación y/o división:

$$\mathrm{Ex} = \mathrm{NA} * \mathrm{FE} * (1 - \mathrm{E})$$

Donde Ex es la emisión del contaminante “x”, NA es la variable de proceso ligada al

factor, FE es el factor de emisión y E es la eficiencia del equipo de control en fracción, si se utiliza % E tiene que dividirse entre 100.

Ejemplo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas)

Supóngase que se tienen 2 equipos de combustión en una empresa del sector. Para calcular las emisiones de CH_4, que es un contaminante no normado de efecto invernadero, se usaron factores de emisión que toman cuenta el combustible usado (gas natural y diesel), las operaciones se realizaron para este ejemplo en una hoja de cálculo como la mostrada en la siguiente figura.

Clave de equipo	Tipo de combustible	Combustible usad (en unidades mostradas)	PC GJ/unidad	Energia utilizada (GJ/año)	FE CH4 KgCH4/GJ	Eficiencia EC fracción	emisión kgCH4etq/año
028 Caldera	Gas Natural (m3)	211,345	0.03664766	7,745.30	1.00E-03	0.00	7.75
029 Calentador	Diesel (m3)	2,543,211	34.10725254	86,741,939.83	2.00E-04	0.00	17,360.00

Figura 179. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación del ejemplo mediante factores de emisión, de la emisión de metano a la atmósfera en calentadores y calderas

Los factores de emisión utilizados son los reportados por el IPCC (IPCC, 2003) por ser el metano un gas de efecto invernadero, ya que para calcular estas emisiones se pide utilizarlos (SEMARNAT, 2010c).

Puesto que los factores de emisión están en función de la cantidad de la energía obtenida a partir de ellos (GJ), en el cálculo se incluyeron los poderes caloríficos de los combustibles utilizados, al multiplicar este factor por la cantidad de combustible utilizado (en el año de reporte), se obtiene la energía utilizada.

Ya que los factores de emisión no incluyen el equipo de control de emisiones, es necesario conocer la eficiencia de éste en la disminución del contaminante a estimar, para efectos de este ejemplo, se tomaron valores de cero para la caldera y el calentador. El dato del consumo de combustible debe de ser congruente con la información capturada en la tabla 1.4.1 y 2.1.1.

La hoja de cálculo que se utilizó, realiza en forma automática el siguiente cálculo:

$$E_{CH4}=NA*PC_{com}FE_{CH4}(1\text{-}Ef_{CH4})$$

$$E_{CH4}=\left(211{,}345\frac{m^3}{\text{año}}\right)\left(0.037\frac{\text{GJ}}{m^3}\right)\left(1X10^{-3}\frac{\text{kgCH4}}{\text{GJ}}\right)(1\text{-}0.0)=7.75\frac{\text{KgCH4}}{\text{año}}$$

Como se puede ver, el cálculo se realizó para la caldera de gas natural, la E_{CH4} representa la emisión de metano, NA el consumo de combustible en el periodo de

reporte, PC_{com} el poder calorífico para el tipo de combustible usado y Ef la eficiencia del equipo de control de emisiones (para metano), el mismo cálculo se utilizó para el otro calentador.

Ejemplo 2.3-3ª. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión, (ejemplo con proceso de TiO_2 vía cloruro)

Como en todo caso de estimación de emisiones contaminantes mediante factores de emisión, se inicia por conocer el proceso productivo para poder seleccionar una fuente adecuada de factores de emisión. Para este ejemplo en particular, supóngase que se tiene un proceso de obtención de TiO_2 vía cloro con los controles de emisiones típicamente encontrados en estas instalaciones, de tal forma que la información del documento de referencia para las mejores técnicas disponibles para el control y prevención de la contaminación de la manufactura de químicos inorgánicos sólidos de gran volumen de producción (BREF, 2007b) editado en y para la Unión Europea es adecuada. En la siguiente figura se muestra la información extraída del documento anterior que puede ser útil para la estimación de emisiones contaminantes.

1. Emisiones en el manejo de materiales

	kg/ton TiO2 min	kg/ton TiO2 max	kg/ton TiO2 avg	mg/Nm3 avg
Polvo	0	0.005	0.002	18
NOx	0	0.0016	0.008	54

Control con filtros de bolsas

2. Emisiones de la etapa de cloracion

	kg/ton TiO2 min	kg/ton TiO2 max	kg/ton TiO2 avg	mg/Nm3 avg
Cl2	0	0.008	0.003	1
CO	0	297	159	1570
COS	0	3.99	2.39	21
CO2	56	1790	923	49344
SO2	0.01	4	1.14	286
NOx	0.07	0.12	0.1	51
HCl	0.05	0.16	0.1	35

Control con unidad de oxidacion, luego lavado con agua, cal o ácido

6. Emisiones de la etapa de terminado

	kg/ton TiO2 min	kg/ton TiO2 max	kg/ton TiO2 avg	mg/Nm3 avg
NOx	0.02	0.02	0.02	
Polvo	0.002	400	0.158	21

Control con filtros de bolsas

3. Separacion de sólidos

	kg/ton TiO2 min	kg/ton TiO2 max	kg/ton TiO2 avg
HCl	0.0003	0.007	0.0037

Control con lavado ácido

4. Emisiones de la etapa de tratamiento de sólidos

	kg/ton TiO2 avg	Control
NOX	1.4	Combustión
HCl	0.6	Lavado
Polvos	0.5	Ninguno

5. Emisiones de la etapa de oxidación

	kg/ton TiO2 avg	mg/Nm3 avg
SO2	0.14	2

Sin control

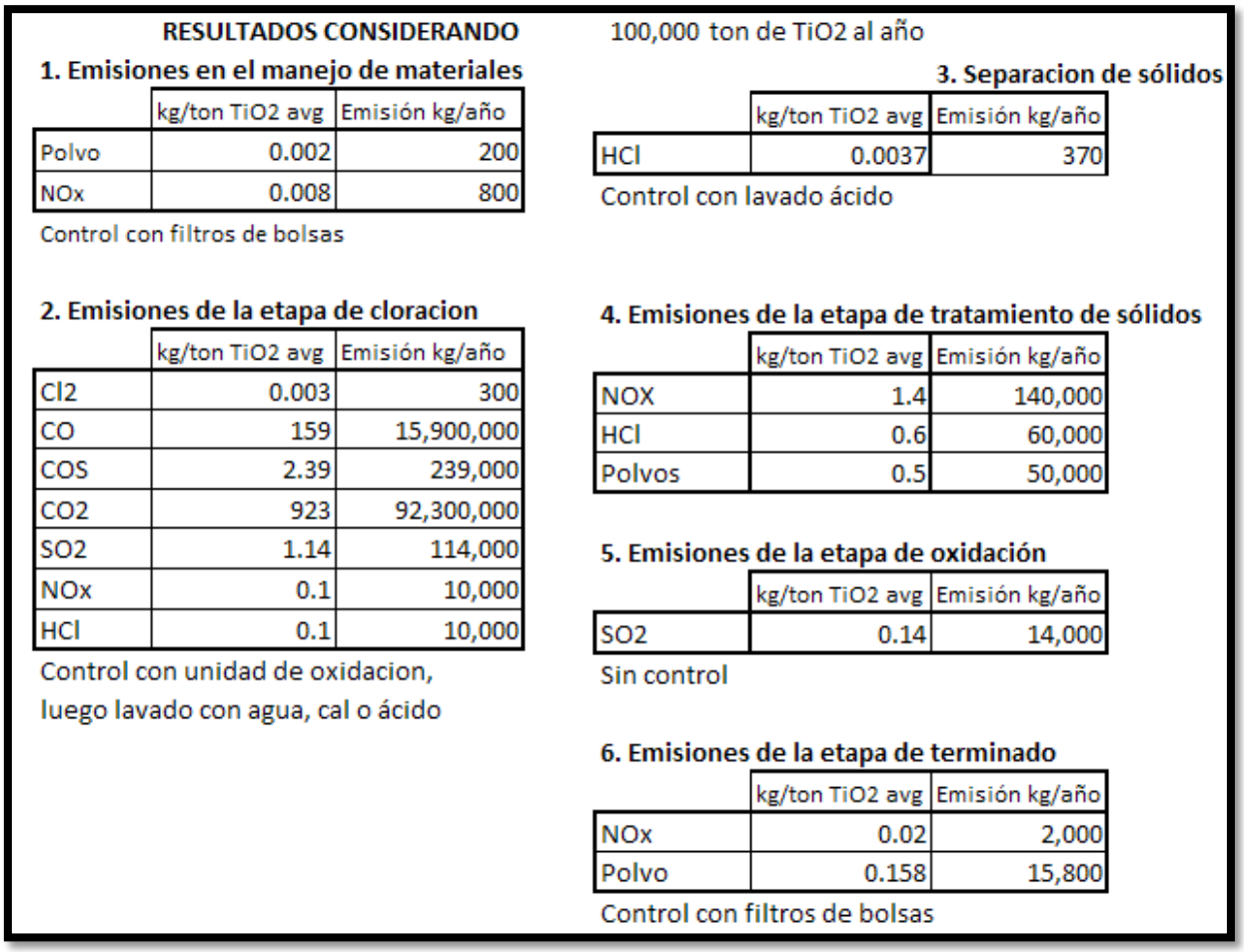
Figura 180. Imagen de la hoja de cálculo usada para recopilar la información para el cálculo de emisiones del proceso de obtención de TiO_2 vía cloro

Ya que se cuenta con una buena fuente de información, ahora se identifica que datos sirven para el caso y cuáles no. Esto se hace a partir del conocimiento del proceso y de la información que el autor de los factores de emisión da en su documento (como se obtuvieron, qué proceso matemático se llevó a cabo para obtenerlos, que consideraciones se hicieron durante la obtención del factor de emisión, que tan

confiable es el FE a consideración del autor etc.). A partir de la descripción del proceso dado en secciones anteriores de este documento y la explicación dada en la referencia usada como fuente (de FE), se considera que la información proporcionada en la figura anterior es adecuada para la estimación del presente ejemplo.

Dado que la referencia proporciona un intervalo de valores, es importante elegir alguno como factor de emisión, esto se hace nuevamente considerando las características del proceso y las referencias o sugerencias del autor de la fuente. Para fines de este ejemplo, se toman arbitrariamente los valores promedio dados.

Como se puede ver, los factores de emisión están en referencia a la producción de TiO_2 y a la corriente de gases en condiciones normales Para este ejemplo se decidió usar la emisión específica por volumen de producción, dato que cada planta o empresa debe saber (inventarios, bitácoras de producción, volumen de ventas etc.) para este ejemplo supóngase que se produjeron 100,000 toneladas de TiO_2. Para hacer la estimación, se hace la multiplicación. La siguiente figura muestra los resultados obtenidos de una hoja de cálculo de ayuda.



RESULTADOS CONSIDERANDO 100,000 ton de TiO2 al año

1. Emisiones en el manejo de materiales

	kg/ton TiO2 avg	Emisión kg/año
Polvo	0.002	200
NOx	0.008	800

Control con filtros de bolsas

2. Emisiones de la etapa de cloracion

	kg/ton TiO2 avg	Emisión kg/año
Cl2	0.003	300
CO	159	15,900,000
COS	2.39	239,000
CO2	923	92,300,000
SO2	1.14	114,000
NOx	0.1	10,000
HCl	0.1	10,000

Control con unidad de oxidacion, luego lavado con agua, cal o ácido

3. Separacion de sólidos

	kg/ton TiO2 avg	Emisión kg/año
HCl	0.0037	370

Control con lavado ácido

4. Emisiones de la etapa de tratamiento de sólidos

	kg/ton TiO2 avg	Emisión kg/año
NOX	1.4	140,000
HCl	0.6	60,000
Polvos	0.5	50,000

5. Emisiones de la etapa de oxidación

	kg/ton TiO2 avg	Emisión kg/año
SO2	0.14	14,000

Sin control

6. Emisiones de la etapa de terminado

	kg/ton TiO2 avg	Emisión kg/año
NOx	0.02	2,000
Polvo	0.158	15,800

Control con filtros de bolsas

Figura 181. Imagen de la hoja de cálculo con los resultados de la estimación de emisiones del proceso de obtención de TiO_2 vía cloro

Para dejar claro el cálculo realizado se muestra enseguida el correspondiente a la emisión de cloro:

$$E_{Cl_2} = FE_{Cl2}P_{Cl2} = \left(0.003\frac{\text{kg de } Cl_2}{\text{Ton de } TiO_2}\right)\left(100{,}000\frac{\text{ton de TiO2}}{\text{año}}\right) = 300\frac{\text{kg de } Cl_2}{\text{año}}$$

Se hace lo mismo con el resto de los contaminantes. Estos resultados ya integran el efecto de los sistemas de control de emisiones, mismos que se mencionan junto con la información y los resultados. Interpretar correctamente lo que el autor de factores de emisión menciona sobre sus resultados lleva a saber si éstos son útiles o no (y hasta qué punto).

Puesto que el reporte de la COA es por año y por proceso, sin especificar que contaminantes se emiten en qué punto de emisión, conviene hacer un resumen de los cálculos para después capturarlos en el programa de la COA. Para este ejemplo, hay varios contaminantes que se emiten en varios puntos. Ya que todas las emisiones están en kg/año, hacer un resumen es hacer la suma de cada especie. La siguiente figura muestra el resumen de las emisiones generadas en el proceso productivo.

Contaminante	Emisión kg/año	Umbral de E.
Cl2	300	
CO	15,900,000	
COS	239,000	
CO2	92,300,000	100,000
SO2	128,000	
NOx	152,800	100,000
HCl	70,370	

Figura 182. Imagen de la hoja de cálculo usada con el resumen de las emisiones del proceso de TiO_2 vía cloro

Si adicionalmente se tienen equipos de combustión, hay que medir y calcular sus distintas emisiones y sumarlas a las generadas en el proceso productivo. Solo para fines de este ejemplo supóngase que no es el caso.

Finalmente, para llenar el reporte de la COA de forma correcta, es necesario considerar los aspectos administrativos del formato. Para este caso, lo primero que hay que hacer es ver que especies están en la lista RETC, en este ejemplo son el dióxido de carbono y los NOx (N_2O y NO_2 concretamente), luego hay que notar si la emisión es mayor que el umbral (de emisión) especificado y de ser el caso, la sustancia se reporta en la tabla 5.2 y NO en la tabla 2.3, como es el caso de este ejemplo. Todos los demás contaminantes van en la tabla 2.3.

Otras consideraciones sobre donde reportar las diferentes emisiones de contaminantes se ven más adelante, con especial ahínco en la sección V ya que en

algunos escenarios es más difícil saber donde se debe capturar un dato.

Ejemplo 2.3-3b. estimación de emisión de gases con factores de emisión con cambio de base de concentración %V a masa por volumen

Supóngase ahora que para el ejemplo anterior, la información sobre las concentraciones de algunos gases se hayan dado en %V y no en kg/ton de TiO_2 ni en mg/Nm^3 (CO con 0.1255212%v, CO_2 con 2.510488154%v y Cl_2 con 0.0000315%v) generados en la etapa del cloración. Para poderlos usar, es necesario relacionar esta información parámetro del proceso conocido, en este caso, con la emisión de contaminante en mg por Nm^3 de flujo de gases. En este tipo de situaciones puede haber varios caminos, para este ejemplo se eligió el siguiente:

Se fija arbitrariamente una base de cálculo, en este caso se usó un Nm^3 por año, luego se calcula el volumen (o flujo parcial) parcial de cada gas multiplicando la fracción dada (el %vol) por el flujo de gas total, después, se calcula el número de moles "N" que están contenidas en ese volumen parcial tomando en cuenta la temperatura y presión de referencia (usualmente 273K y 101,323Pa) , para hacerlo se puede utilizar cualquier ecuación de estado, una de las preferidas es la del "gas ideal" (PV=NRT) aunque para mayor precisión se pueden usar otras. En seguida, con los resultados anteriores y el peso molecular correspondiente, se estima la cantidad de materia de cada compuesto que fluye en la corriente de gas total.

El cálculo numérico es fácil de realizar y se muestra a continuación para el caso del CO:

$$V_{CO} = \frac{f_{CO}}{100} V_T = \left(\frac{0.1255212}{100}\right)\left(1\frac{m^3}{año}\right) = 1.2552X10^{-3}\frac{m^3}{año}$$

$$m_{CO} = \frac{V_{CO} P M_{CO} P}{RT} = \frac{\left(\frac{1.2552X10^{-3} m^3}{año}\right)\left(\frac{28g}{gmol}\right)(101{,}325Pa)}{\left(\frac{8.30865 m^3 Pa}{gmol K}\right)(273K)} = 1.57\frac{g}{año}$$

Ahora el flujo de mg por m^3 se obtiene al dividir el flujo másico de CO entre el flujo volumétrico total de la corriente de gas de la etapa de cloración para convertirlo en un factor útil para el ejemplo anterior, el cálculo es el siguiente:

$$FE_{CO} = \frac{m_{CO}}{V_T} \frac{= \left(1.57\frac{g}{año}\right)\left(\frac{1000mg}{g}\right)}{\frac{m^3}{año}} = 1570 mg/m^3$$

Se hace lo mismo con los otros gases, usando los datos correspondientes a cada uno de ellos. La siguiente figura muestra el resumen de las operaciones realizadas y el peso molecular de cada gas.

Cálculo de la emisión de contaminantes en unidad de masa por unidad de volumen.

	%Vol	PM (g/gmol)	(V) Nm3/h	(m) g/h	(m) mg/h	(m/V) mg/Nm3
CO	0.1255212	28	1.2552E-03	1.5700E+00	1.5700E+03	1,570.00
CO2	2.510488145	44	2.5105E-02	4.9344E+01	4.9344E+04	49,344.00
Cl2	0.0000315	70.906	3.1500E-07	9.9774E-04	9.9774E-01	1.00

Figura 183. Imagen de la hoja de cálculo usada para realizar los cálculos del cambio de base de los factores de emisión usados

Como se puede ver, los resultados de este ejercicio coinciden con los factores de emisión proporcionados en el ejemplo anterior, esto es debido a que en ocasiones, los laboratorios entregan los resultados de sus pruebas en %V (base seca o húmeda) y para poder utilizar su información como factor de emisión es necesario vincularla a algún dato del proceso que sea conocido, para este caso, el flujo o volumen de aire utilizado en la cloración.

Ejemplo 2.3-3c. Cambio de base de factores de emisión

Como se vio en los cálculos anteriores, en ocasiones útil cambiar la base de los factores de emisión que se tienen con el objeto de hacerlos más accesibles y/o de relacionarlos con la producción del producto principal o de interés.

Para este ejemplo, ahora se pasará de una concentración en %v a una de unidad de masa de contaminante por unidad de masa de producto. Supóngase que la empresa que hace TiO_2 vía cloro, se tomó la molestia de medir la concentración de CO_2 en los gases del venteo de la unidad de cloración, obteniendo una concentración 2.29%V (medidos a 273K y 101,323Pa), haciendo el ejercicio de cálculo mostrado en el ejemplo 2.3-3b se obtiene un equivalente de 45,010.27mg/Nm^3, si se tiene una producción de 100,000ton/año de TiO_2 y un flujo de gases estimado en 230,000Nm^3/h con 8,000h de operación al año, el cálculo es el siguiente:

$$\frac{\text{Flujo de gases de cloración}}{\text{TiO2 producido}} = \frac{\left(\frac{2.3\text{x}10^5\text{Nm}^3}{\text{año}}\right)\left(\frac{8000\text{h}}{\text{año}}\right)}{\left(\frac{100{,}000\text{ton}}{\text{año}}\right)} = \frac{1.84\text{X}10^9}{1\text{X}10^5} = 1.84\text{X}10^4\,\frac{\text{Nm}^3}{\text{ton}}$$

Ahora con el resultado anterior se hace la multiplicación por cada factor de emisión que tenga como base el mismo flujo de gases, para este caso, el CO2 (ejemplos anteriores) el cálculo es el siguiente:

$$\left(\frac{45{,}010.27\text{mg}}{\text{Nm}^3}\right)\left(\frac{1.84\text{X}10^4\text{Nm}^3}{\text{ton de TiO2}}\right)\left(\frac{1\text{kg}}{1\text{X}10^6\text{mg}}\right) = 13.5\,\frac{828.29\text{kg}}{\text{ton de TiO2}}$$

De haber más contaminantes que se emiten con el mismo flujo de gases, se hace lo mismo, obteniendo así factores de emisión específicos por unidad de masa de producto final, lo que los hace más práctico.

Ejemplo 2.3-4a. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes

En una instalación química que maneja hidrocarburos, es común tener estas emisiones, sobre todo si no se lleva a cabo un programa de inspección y mantenimiento enfocado en medirlas, controlarlas y reducirlas, la EPA en el documento 453/R-95-117 titulado “Protocol for Equipment Leak Emisson Estimates” (USEPA, 1995a) ha desarrollado diferentes enfoques, en esta serie de ejemplos se verán ejemplos simples de ellos que se utilizarán según la información disponible.

El primer enfoque se denomina “por factor de emisión promedio”, es el más simple de todos y requiere que se tenga un inventario de las fuentes de estas emisiones que incluye todas las válvulas (todos los tipos), sellos de bombas, compresores, registros de drenaje, bridas, líneas cerradas y demás elementos susceptibles de emitir hidrocarburos, clasificadas por el tipo de corriente contienen (hidrocarburos gaseosos, HC líquidos ligeros, HC líquidos pesados etc.)

Para fines de este ejemplo supóngase que se tiene una planta de ácido adípico con una capacidad de proceso de 100,000 toneladas al año. La instalación tiene las siguientes fuentes de compuestos orgánicos totales (TOC por sus siglas en inglés).

	Tipo de corriente contenida	Cantidad	FE promedio kg/h	Emisión kg/h
Válvulas	Gas	8000	0.00597	47.76
	Líquido ligero	2000	0.00403	8.06
	Líquido pesado	300	0.00023	0.069
Sellos de bombas	Líquido ligero	400	0.0199	7.96
	Líquido pesado	20	0.00862	0.1724
Sellos de compresores	gas	250	0.228	57
Válvulas de relevo (PRV)	gas	350	0.104	36.4
Conectores	todas	100	0.00183	0.183
lineas cerradas	todas	50	0.0017	0.085
				157.6894

Figura 184. Imagen de la hoja de cálculo usada con información de factores de emisión (promedio) y las correspondientes fuentes de emisiones difusas de la planta de ácido adípico usadas como referencia para el ejemplo antes planteado.

En la figura anterior se observa la información del inventario y de los factores de emisión “promedio” para este tipo de instalaciones, para obtener la emisión para cada tipo de fuente se hace la multiplicación del factor por el número de ellas, por ejemplo, el # de válvulas que manejan “gas” son 8,000 por el factor de emisión

promedio de 0.00597kg/h da una emisión de 47.76kg//h correspondientes a este tipo de fuente, se hace lo mismo con todas las demás.

Después se suman las emisiones por hora para obtener la emisión de TOCs, que corresponde a 157.6894kg/h, si en el año todos los equipos operaron 8,000 horas, entonces la emisión de corresponde a 1,261.5152 toneladas.

Nota 1: Los factores de emisión corresponden a la “tabla 2.1” de la referencia (USEPA, 1995a) y corresponden a los compuestos orgánicos totales (TOC por su siglas en ingles), estos incluyen compuestos no COVs como el metano y etano, en el caso de que se quiera separar las emisiones de metano y etano por separado es necesario tomar consideraciones especiales para hacer la especiación que tienen que ver con un conocimiento más profundo del proceso.

Nota 2: Los factores de emisión correspondientes a corrientes con agua e hidrocarburos aplican para concentraciones de agua cercanas al 50% hasta 99%, cuando la concentración de agua es mayor al 99% la emisión de TOC se considera despreciable.

Nota 3: Los factores de emisión de promedios no se hicieron pensando en reportar un solo equipo, sino para una población de ellos, tampoco hacen diferencias entre las diferentes instalaciones y características particulares, solo proveen una referencia cuando no existe una mejor forma de hacer estas estimaciones.

Nota 4: En el presente ejemplo se supone que toda la masa de los TOC se emite a la atmósfera, lo cual es cierto en la mayoría de las ocasiones o cuando menos es factible asumirlo sin generar un error considerable.

Nota 5: EL tiempo de operación debe de ser aquel en el cual el elemento contenga una corriente que lo haga susceptible de convertirlo en fuente de emisiones.

Nota 6: El presente ejemplo se hizo con factores de emisión de instalaciones de manufactura de compuestos orgánicos sintéticos (SOCMI por sus siglas en inglés), la que puede incluir procesos como el propuesto como ejemplo. Algunos procesos de este tipo se pueden llevar a cabo en complejos tanto químicos, petroquímicos y petroquímicos-químicos.

Ejemplo 2.3-4b. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes

Continuando con el ejemplo anterior, se hará el cálculo de emisiones de TOC pero con los factores de emisión del segundo enfoque, que se denomina de intervalos, también se conoce como “leak/no leak”, para llevarlo a cabo requiere que se conozca el inventario de fuentes, como el caso anterior, pero haciendo la diferencia de cuales fuentes tienen una emisión menor a 10,000 PPMv y cuales igual o mayor a 10,000

PPMv, a las primeras se les considera de “emisiones fugitivas” y a las segundas de fugas (de ahí el nombre).

Para este ejemplo se utilizó una hoja de cálculo con la información de factores de emisión de la “tabla 2.5” de la referencia (USEPA, 1995a) y la información supuesta, correspondiente a la instalación analizada.

Cantidad	=>10,000 PPMv	Emisión kg/h	Cantidad	<10,000 PPMv	Emisión kg/h
302	0.0782	23.6164	7698	0.000131	1.008438
105	0.0892	9.366	1895	0.000165	0.312675
26	0.00023	0.00598	274	0.00023	0.06302
17	0.243	4.131	383	0.00187	0.71621
3	0.216	0.648	17	0.0021	0.0357
34	1.608	54.672	216	0.894	193.104
27	1.691	45.657	323	0.0447	14.4381
7	0.113	0.791	93	0.00081	0.07533
5	0.01195	0.05975	45	0.0015	0.0675
		138.947			209.821
			8000	horas de op	**2,790.14**

Figura 185. Imagen de la hoja de cálculo usada con información de factores de emisión (metodología “leak, no leak”) y las correspondientes fuentes de emisiones difusas de la planta de ácido adípico usadas como referencia para el ejemplo planteado

El mecanismo de cálculo es el mismo, se multiplica el factor correspondiente por la cantidad de fuentes de un tipo, en este enfoque es necesario conocer el intervalo de PPMv correspondientes a cada fuente, lo que implica un mayor esfuerzo aunque se obtiene un mejor estimado de la emisión de TOC.

Para obtener la emisión anual se necesita conocer el tiempo de operación de cada fuente, para este ejemplo se supone que todos los elementos operaron 8,000 horas al año, sumando las contribuciones de fugas y emisiones fugitivas todos los elementos, se tiene 138.947kg/h provenientes de elementos con más de 10,000ppm y 209.821kg/h de aquellos que tienen menos de 10,000ppm. La emisión total es la suma, 348.768kg/h que por 8,000 horas al año, da una emisión total anual de 2,790.14ton. Un mayor detalle en el conocimiento del equipo lleva a tener una mejor estimación de las emisiones. Como se puede ver, estos factores dan un estimado más alto que el primero.

Nota 1: Los factores de emisión corresponden a la tabla 2.5 de la referencia (USEPA, 1995a) y corresponden a los compuestos orgánicos totales (TOC por su siglas en ingles), estos incluyen compuestos no COVs como el metano y etano, en el caso de que se quiera separar las emisiones de metano y etano por separado es necesario

tomar consideraciones especiales para hacer la especiación que tienen que ver con un conocimiento más profundo del proceso.

Nota 2: Los factores de emisión correspondientes a corrientes con agua e hidrocarburos aplican para concentraciones de agua cercanas al 50% hasta 99%, cuando la concentración de agua es mayor al 99% la emisión de TOC se considera despreciable.

Nota 3: Estos factores no se hicieron pensando en reportar un solo equipo o elemento, sino para una población de ellos, tampoco hacen diferencias entre las diferentes instalaciones y características particulares, con excepción del “nivel de fuga” ya citado, éstos proveen una mejor referencia que el caso anterior y son adecuados cuando no existe una mejor forma de hacer estas estimaciones.

Nota 4: En el presente ejemplo se supone que toda la masa de los TOC se emite a la atmosfera, lo cual es cierto en la mayoría de las ocasiones o cuando menos es factible asumirlo sin generar un error considerable

Nota 5: EL tiempo de operación debe de ser aquel en el cual el elemento contenga una corriente que lo haga susceptible de convertirlo en fuente de emisiones.

Nota 6: El presente ejemplo se hizo con factores de emisión de instalaciones de manufactura de compuestos orgánicos sintéticos (SOCMI por sus siglas en inglés), la que puede incluir procesos como el propuesto como ejemplo. Algunos procesos de este tipo se pueden llevar a cabo en complejos tanto químicos, petroquímicos y en algunos casos, complejos petroquímicos-químicos.

Ejemplo 2.3-4c. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs, COVs y noCOVs emitidos desde válvulas, sellos, bridas y otras fuentes

El tercer enfoque conocido como de “Correlación EPA” ofrece un grado más de refinamiento en la estimación de emisiones de equipos, ya que proporciona una ecuación para predecir la tasa de emisiones a partir de los valores de muestreos de PPMv realizados por la instalación.

Para poderlo utilizar es necesario tener un inventario de las fuentes y además haber realizado mediciones de los PPMv que éstos emiten, las ecuaciones de correlación de la EPA, hechas a partir de diversos estudios se implementaron en una hoja de cálculo como la que se muestra en la siguiente figura.

SOCMI						umbral superado de	
Equipo	PPMv	A	B	kg/h	kg/h a 0 PPMv	kg/h 10,000	kg/h 100,000
Válvulas de gas	10000	1.87E-06	0.873	5.81E-03	6.60E-07	0.024	0.11
Válvulas de líquidos ligeros	10000	6.41E-06	0.797	9.88E-03	4.90E-07	0.036	0.15
Bombas con líquidos	10000	1.90E-05	0.824	3.76E-02	7.50E-06	0.14	0.62
Conectores	10000	3.05E-06	0.885	1.06E-02	6.10E-07	0.044	0.22

Figura 186. Imagen de la hoja de cálculo usada con información de factores de emisión (metodología "correlación EPA") y las correspondientes fuentes de emisiones difusas de la instalación analizada, usadas como referencia para el ejemplo planteado

Las ecuaciones propuestas por la EPA tienen la forma de $E=A*(PPMv)^B$ y se utilizan cuando el dispositivo de medición marca de 1 a 9,999 PPMv, aunque se pueden utilizar para mediciones mayores si éste cuenta con un sistema de dilución, cuando se supera el umbral del aparato (en este caso 10,000 PPMv o más) se utiliza el valor de emisión reportado en la 7ma columna y si se supera el de 100,000 el de la 8va, cuando el aparato marca 0 PPMv se toma el valor de emisión de la 6 columna ya que la experiencia muestra que éste no corresponde a 0.0kg/h.

Para poder aplicar estas ecuaciones es necesario tener el detalle de todas las fuentes con su correspondiente medida de PPMv realizadas por el personal de la planta, lo que requiere de un esfuerzo mayor y de consideraciones adicionales, por ejemplo, si no se puede muestrear todos los elementos y llevar el correspondiente registro, se tendrá que determinar una muestra estadística de las fuentes totales, hacer segmentos de PPMv y consideraciones finales para hacer el cálculo final de la emisión a reportar.

Ya sea midiendo a todas las fuentes presentes o a una muestra, en principio, las ecuaciones se utilizan de manera individual, por cada elemento, si se hacen varias mediciones para un elemento, nunca se promedian los PPMv medidos, sino que se hace un registro de emisiones por cada medición. En la siguiente figura se muestra un ejemplo.

Equipo	Fecha	PPMv	A	B	kg/h/fuente
U10-PSV-023-111	2 de Enero de 2011	2,345	1.87E-06	0.873	1.64E-03
U10-PSV-023-111	5 de Marzo de 2011	5,673	1.87E-06	0.873	3.54E-03
U10-PSV-023-111	3 de Mayo de 2011	3,566	1.87E-06	0.873	2.36E-03
U10-PSV-023-111	4 de Julio de 2011	4,152	1.87E-06	0.873	2.70E-03
U10-PSV-023-111	1 de Septiembre de 2011	3,221	1.87E-06	0.873	2.16E-03
U10-PSV-023-111	6 de Noviembre de 2011	2755	1.87E-06	0.873	1.88E-03
				AVG=	2.38E-03

Figura 187. Detalle de la hoja de cálculo usada para la recopilación de información puntual de muestreo individual necesario para la aplicación de la metodología de correlación propuesta por la USEPA

Para calcular la emisión anual en la mayoría de los casos se recurre a un promedio aritmético de las emisiones calculadas, justo como en muestreos de otros contaminantes.

En el caso de un plan de muestreo, éste se debe de especificar claramente, así como la metodología seguida para hacer los cálculos que permitan hacer la estimación, por ejemplo, se mostrará un ejercicio de cálculo tomando como base la instalación de los ejemplos anteriores.

1. Se determina una muestra estadística de los elementos totales, misma que debe de ser representativa del total (la forma de determinarla puede variar en cada caso y es demasiado para explicarla aquí), para este ejemplo supongamos que para el caso de las válvulas, ésta se compone de 12 unidades, plenamente identificadas (se hace lo mismo con el resto de los tipos de fuentes pero el ejemplo solo seguirá el cálculo de las válvulas).

2. Cada mes se tomarán muestras de PPMv de las 12 unidades seleccionadas, por triplicado, cada lectura se anota y calculan los kg/h, se deja como valor del muestreo el promedio de los kg/h de cada ocasión. Para el mes siguiente se seleccionan otras 12 unidades a muestrear al azar.

3. Según los resultados obtenidos, se establecen niveles de emisión, así como la fracción de elementos totales que integra a cada uno, este criterio es el que se usarán para hacer la estimación total del resto de las unidades, para este caso, supongamos que se determina que sean 3 grupos, de 0 a 4,999, de 5,000 a 9,999 y de 10,000 a 99,999. Se muestra el cálculo a continuación en la siguiente figura.

Cálculo de la emisión — Total de elementos en la instalación 10,300 (Válvulas)

Equipo	desde...	hasta...	%	Cantidad	PPMv	A	B	Dilución	kg/h/fuente	Emisión kg/h
Válvulas (todas)	1	4,999	90	9,270	2,261	1.87E-06	0.873	1	1.59E-03	1.47E+01
Válvulas (todas)	5,000	9,999	6.9	711	7,445	1.87E-06	0.873	1	4.49E-03	3.19E+00
Válvulas (todas)	10,000	99,999	3.1	319	5,221	1.87E-06	0.873	10	3.29E-02	1.05E+01
Total				**10,300**						**28.398**

h/año	emisión kg/año
8,000	**227,183.342**

Figura 188. Detalle de la hoja de cálculo usada para el cálculo de la emisión mediante la metodología de correlación de la USEPA (factores de emisión) para el ejemplo planteado

4. Los PPMv que se usaron para hacer la estimación de las emisiones de cada segmento se determinaron para que el error del cálculo sea el mismo en las

dos direcciones, es decir, si se diera el caso de que todos los elementos en un nivel de emisión estuvieran en el límite inferior, el error en la estimación sería el mismo que si estuvieran en el límite superior, este número se calcula fácilmente a partir de las ecuaciones de correlación. El tercer grupo toma sus mediciones con un sistema de dilución de aire de 10 a uno, por lo que los kg/h obtenidos se multiplican por 10.

5. Finalmente los kg/h se suman y se obtiene que de las válvulas de gas emiten 1.789kg/h, si se opera 8,000 horas en un año, la emisión anual es de 14.313 toneladas de TOCs, se hace todo este procedimiento para los otros tipos de elementos (sellos de bombas, compresores, bridas, etc.) y se suman.

Nota 1: En el presente ejemplo se supone que toda la masa de los TOC se emite a la atmosfera, lo cual es cierto en la mayoría de las ocasiones o cuando menos es factible asumirlo sin generar un error considerable

Nota 2: El presente algoritmo de cálculo para la estimación de PPMv solo es un ejemplo de los protocolos de estimación de estos contaminantes, no pretende ser un modelo a seguir, de ejecutarse en una planta real es responsabilidad de esta que se documente y fundamente bien, así como tomar en cuenta todos los factores propios de la operación y mantenimiento de una instalación verdadera, los detalles técnicos de la toma de muestras y el manejo de cualquier eventualidad que pudiera surgir para poder dar resultados óptimos.

Nota 3: Si las ecuaciones de correlación de la EPA no son las más adecuadas, es posible desarrollar las propias para incluirlas en este tipo de estudios, para tal fin se puede ver el ejemplo 2.3-4d en donde se muestra de forma simple como pueden construirse a partir de muestreos reales.

Nota 4: El tiempo de operación debe de ser aquel en el cual el elemento contenga una corriente que lo haga susceptible de convertirlo en fuente de emisiones.

Nota 6: El presente ejemplo se hizo con factores de emisión de instalaciones de manufactura de compuestos orgánicos sintéticos (SOCMI por sus siglas en inglés), misma que puede incluir procesos como el propuesto como ejemplo. Algunos procesos de este tipo se pueden llevar a cabo en complejos tanto químicos, petroquímicos y petroquímicos-químicos.

Ejemplo 2.3-5. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. TOCs y COVs emitidos debido al uso de solventes en la industria farmacéutica

Como ya se ha visto, en la industria farmacéutica actual se producen miles de productos en cantidades relativamente pequeñas en plantas multipropósito que son configuradas para producir muchos productos, según se requiera. Diferentes compuestos orgánicos (y algunos inorgánicos) son usados como materias primas y como solventes principalmente, algunos de ellos como el etanol, acetona,

isopropanol entre otros sirven como ambos. Puesto que los procesos de síntesis de una molécula en particular (un ingrediente activo o API) puede involucrar muchos procesos químicos y operaciones conexas. La USEPA en el AP42 sección 6.13 “Pharmaceuticals Production” propone estimar las emisiones de esta industria a partir de las compras al año de los solventes usados, ya que se entiende que dichas adquisiciones son para reponer lo que se pierde, ya sea como emisión a la atmósfera, al agua o en el producto. Aunque este enfoque no contempla todo el proceso, es sumamente práctico y de no haber otro mejor (un balance de materia y energía en la planta productora por ejemplo) es un buen inicio.

Para este ejemplo, supóngase que una empresa farmacéutica productora de APIs tiene registrados una serie de adquisiciones de distintos solventes. Para evaluar sus emisiones a la atmósfera de estos solo tiene que consultar el AP42 sección 6.13 y hacer multiplicaciones y sumas, una vez que haya determinado si la información de este documento es adecuada para su caso. La siguiente figura muestra tanto la información de la empresa como los factores de emisión tomados de la referencia y el cálculo de las emisiones.

	Consumo kg	Aire %	Emisión kg	Agua %	Emisión kg	Incineración %	Cantidad kg	Residuos %	Cantidad kg	Producto %	Cantidad kg	Densidad lb/gal 68ºF
Acetona	2,000	14	280	22	440	38	760	7	140	19	380	6.6
Tetracloruro de carbono	300	11	33	7	21	82	246	0	0	0	0	13.3
Ciclohexilamina	500	0	0	0	0	0	0	0	0	100	500	7.2
Dietil amina	230	94	216.2	6	13.8	0	0	0	0	0	0	5.9
Etanol	1,200	10	120	6	72	7	84	1	12	76	912	6.6
Metanol	500	31	155	45	225	14	70	6	30	4	20	6.6
Tolueno	600	31	186	14	84	26	156	29	174	0	0	7.2
TOTALES	5,330		990.2		855.8		1316		356		1812	

Figura 189. Detalle de la hoja de cálculo usada para la recopilación de información de usos de solventes de una empresa farmacéutica y el correspondiente cálculo de emisiones de éstos a diferentes medios

Para dejar claro el cálculo, para la acetona se consumieron (compraron, repusieron) 2,000kg, de los cuales el 14% acaba en el aire, el 22% en el agua, 38% en algún subproducto o corriente de desecho que se incinera (con otras cosas que no contempla este enfoque), el 7% en residuos sólidos y 19% en el producto generado. Aplicando los factores de emisión, se emitieron 280kg de Acetona al aire, 440kg al agua, 760kg se incineraron, 140kg están contenidos en un residuo y 380kg están contenidos en el producto o reaccionaron para integrarse a éste. Se hace lo mismo con el resto de los solventes.

Este cálculo no contempla otras medidas de control o prevención de emisiones, por lo que la empresa tiene que determinar si tiene sistemas de control que se apliquen posteriormente a esta estimación (para este caso supóngase que no). Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 2.3, 3.2.3 y para el caso de sustancias RETC es posible que se utilice la tabla 5.1 a 5.3 dependiendo del escenario concreto. En la

sección V de este documento se abordan ejemplos en donde se muestra con mayor detalle en donde se reporta cada dato.

Ejemplo 2.3-6. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión. Con consideración de la eficiencia del control de emisiones y estimación de ésta en una empresa de detergentes

En algunos casos, la estimación de las emisiones tiene que considerar por separado a los sistemas de control de emisiones. Por ejemplo, supóngase que se tiene una planta de detergentes sintéticos cuya principal emisión son partículas (principalmente del mismo detergente y de las materias primas).

El AP42 en su sección 6.8 “Soap & Detergents” menciona que se generan 45kg de partículas por cada Mg de producto sin sistemas de control. Si la producción de detergente sintético es de 100,000Mg al año, las partículas emitidas serán de 4,500,000kg al año.

Si se cuenta con un sistema de control de emisiones y su eficiencia no coincide con alguna de las reportadas en dicha fuente, entonces la emisión real a la atmósfera se calcula incluyendo esta información en el cálculo. Supóngase que la eficiencia de captura de partículas es del 99.999%, entonces la emisión será de:

$$E_p = Fe_p P_{Det}\left(1 - \frac{E_{SC}}{100}\right) = \left(45\frac{kg}{Mg}\right)\left(100{,}000\frac{Mg}{\text{año}}\right)\left(1 - \frac{99.999}{100}\right) = 45\frac{kg}{\text{año}}$$

Por lo general, la literatura fuente incluye emisiones con y sin sistemas de control. La forma de obtener la eficiencia de estos dispositivos es mediante un balance de materia o comparando las emisiones con y sin su efecto (que es un balance de materia mas general).

Solo para dejar clara la idea, supóngase que para el ejemplo anterior, la empresa estima las emisiones de partículas mediante un balance de materiales, con y sin el equipo de control usado, teniendo los datos ya dados; $4.5\text{X}10^6$kg/año vs 45kg/año. La eficiencia se estima de la siguiente forma:

$$\%\text{EFr}_\text{P} = 100\left(1 - \frac{\text{E}_\text{P}^{\text{CC}}}{\text{E}_\text{P}^{\text{SC}}}\right) = 100\left(1 - \frac{45\text{kg/año}}{4.5\text{X}10^6\text{kg/año}}\right) = 99.999\%$$

Ejemplo 2.3-7a. Uso de factores de emisión para el cálculo de emisiones de COVs de una operación de recuperación de solventes

Como ya se ha visto, el uso de solventes en la industria química es muy común, ya que permiten el transporte de materia, energía y sirven muchas veces de medio en donde ocurren las reacciones de transformación (química) que caracterizan este

sector. Dada la importancia económica, técnica y ambiental de estos insumos en muchas industrias (químicas), la recuperación de los solventes usados se hace indispensable. Este ejemplo, es el primero de una serie, que ilustran diferentes aspectos del cálculo y capadura de la información requerida por la COA, se han colocado en el orden actual para que sigan la estructura de esta guía, los cálculos se pueden realizar en el orden que sea más adecuado para quien los haga, siempre y cuando estén bien hechos y la memoria de cálculo sea clara (en caso de ser necesaria).

La serie se compone de los ejemplos 2.3-7a, 2.3-7b, 2.3-7c y 2.3-7d (renombrado como 5.3-3 por ubicarse en la sección V y contribuir más a esa sección) para mostrar el uso de factores de emisión, balances de materiales, cálculos de ingeniería e información y cálculos de la prevención y manejo de la contaminación realizada en la empresa, además, cada ejemplo hace las menciones necesarias de donde se reportan los diferentes aspectos del cálculo planteado como ejemplo.

Nota técnica: El sistema de separación de esta mezcla de solventes puede llegar a ser relativamente complicado (de describir) dada las similitudes entre varias de las sustancias usadas como ejemplo, más allá de la complejidad de la separación y los costos que ella pudiera representar (no calculados para este ejemplo), lo importante es mostrar el uso de las diferentes técnicas de cálculo de emisiones y/o transferencias de contaminantes así como la forma de reportar la información obtenida. Algunos cálculos en sí implican supuestos técnicos válidos para hacer estimaciones, como los encontrados en el ejemplo 2.3-7c (básicamente considerar la mezcla con características ideales) por dar resultados cuyo margen de error es aceptable (para este caso al menos).

Supóngase una empresa química que utiliza solventes, tienen un sistema capaz de reciclarlos, la mezcla proveniente del proceso se detallada en la siguiente figura.

Q=	600,000.00	L
Componente	**x (frac peso liq)**	**componente**
1	0.09	Benceno
2	0.11	Cloroformo
3	0.05	Tetracloruro de carbono
4	0.07	Ciclohexano
5	0.68	heptano
Total	1	
Temp	298	K

Figura 190. Detalle de la hoja de cálculo que contiene la Información sobre la mezcla de solventes a reciclar usada en el ejemplo de cálculo de emisiones

Los 600,000L de mezcla de solventes usados corresponden a 505,308kg ya que la densidad promedio de la mezcla es de 0.84218kg/L, ésta se carga a un sistema de destilación decantándolo (chapoteo) en el tanque de balance del evaporador primario

a una temperatura promedio durante las operaciones del año de 298K (supuesto solo para el ejemplo, corresponde a 25ºC).

Debido al manejo (verter el líquido al sistema) se han calculado emisiones de COVs de 342.86kg/año (el cálculo se hace en el ejemplo 2.3-7c), por lo que entran efectivamente al sistema 504,965.14kg, de éstos, se ha decidido utilizar un factor de emisión del manual técnico de estimación de emisiones para reciclado de solventes del “National Pollution Inventory” de Australia (NPI, 2010), para estimar cuanto de este material se libera a la atmósfera en el sistema de separación, concretamente del sistema de venteo del condensador.

El valor escogido para factor de emisión es el “promedio” correspondiente a 1.65kg/ton de mezcla de solventes cargada, mismo que se toma por no tener información suficiente para suponer que la operación se encuentra cercana a la valor mínimo (0.26kg/ton) o cercano al máximo (4.16kg/ton) (NPI, 2010). El cálculo es muy rápido, consiste en multiplicar los 504,965.14kg de la mezcla de solventes por 1.65kg/ton la operación es:

$$\mathrm{COV_{Dest}} = \mathrm{FeM_{MS}} = \left(\frac{1.65\mathrm{kg}}{\mathrm{ton}}\right)(504.96514\mathrm{ton}) = 833.19\mathrm{kg\ de\ COVs}$$

Para saber que compuestos están presentes en el venteo del condensador la torre, es necesario recurrir al conocimiento del proceso, puesto que es la etapa superior del sistema, la composición del venteo es en gran parte, el compuesto más ligero, que en este caso es el heptano con una densidad aproximada de 0.465kg/L, para este caso se ha supuesto que los productos obtenidos tienen una pureza del 99.99%, por lo que de los 833.19kg de COVs emitidos, 833.11kg corresponden a vapores de cloroformo ya que es el más volátil de todos, el resto (0.07kg) corresponden a pequeñas cantidades de los otros solventes.

Los 833.11kg de heptano se reportan en la tabla 2.3 en “otros”, los 0.07kg en COVs en la misma ya que no se tiene la composición exacta (para este ejemplo).

Datos históricos

Estos consisten en utilizar datos de otros procesos, similares al propio o datos de años anteriores cuando las condiciones de operación son similares a las del año de reporte, para hacer estimados de contaminantes de los que no se tienen mediciones o factores de emisión apropiados.

Con frecuencia, se tienen variables de proceso que se relacionan unas con otras de forma lineal (al menos de manera práctica), es decir, que un incremento en una significa un incremento o disminución en la otra con una cierta proporcionalidad.

Cuando se tiene información que puede contener errores significativos, se prefiere establecer un polinomio (recta o curva) que no pase por cada punto de la medición

sino cerca de ellos, para el caso de variables que se relacionan de una manera lineal, la construcción de una aproximación con mínimos cuadrados se hace de la siguiente manera.

Algoritmo 2.3.3. Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos

1. Se parte de una colección de datos cuya relación se presuma real y que reflejen la información relacionada con la emisión, es decir, se busca obtener una expresión matemática que permita calcular diferentes valores de una variable respecto a otra de forma lineal como la siguiente:

$$\mathrm{p(x)} = \mathrm{a_o} + \mathrm{a_1 x}$$

   Donde a_o es la ordenada de origen y a_1 es la pendiente, mientras que p(x) es la variable dependiente a calcular y x la variable independiente.

2. Se parte del siguiente supuesto.

$$\sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{m}} \big(\mathrm{p(xi)} - \mathrm{f(xi)}\big)^2 = \sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{m}} \mathrm{di}^2 = \mathrm{mínimo}$$

   Es decir que la suma de los cuadrados de los valores absolutos de las diferencias entre la recta propuesta y los puntos dados (datos históricos colectados) sea un mínimo.

   Se utilizan datos cuadrados puesto que lo que importa es la magnitud de la diferencia, así se evita el problema de cancelación de valores con diferencias positivas y negativas (todos los números elevados al cuadrado dan uno positivo).

3. Por lo tanto el problema se reduce a minimizar la siguiente expresión.

$$\sum_{i=0}^{m} [a_o + a_1 x_1 - f(x_1)]^2$$

4. Para encontrar el mínimo de la expresión planteada se deriva parcialmente respecto a a_o y luego parcialmente respecto a a_1, ambas derivadas se igualan a cero, posteriormente se desarrollan las sumatorias y se reagrupan los términos en función de a_o y a_1, quedando un sistema de 2 ecuaciones con dos incógnitas, (ambas con sumatorias), mismo que por su simplicidad se puede resolver por la regla de Cramer quedando de la siguiente manera:

$$a_o = \frac{[\sum_{i=1}^{m} f(x_1)][\sum_{i=1}^{m} x_i^2] - [\sum_{i=1}^{m} x_i][\sum_{i=1}^{m} f(x_i)x_i]}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - [\sum_{i=1}^{m} x_i]^2}$$

$$a_1 = \frac{m[\sum_{i=1}^{m} f(x_i)x_i] - [\sum_{i=1}^{m} f(x_1)][\sum_{i=1}^{m} x_i]}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - [\sum_{i=1}^{m} x_i]^2}$$

Recuerde que en una sumatoria la "i" representa el elemento iésimo (primero, segundo, tercero etc.) y "m" el total de elementos, a continuación se muestra un ejemplo para utilizar adecuadamente las fórmulas obtenidas.

Ejemplo 2.3-4d. Estimación de emisiones de TOCs, COVs, noCOVs e/o inorgánicos a través de aproximación polinomial con logaritmos

Como se vio previamente el ejemplo 2.3-3c, es posible construir una ecuación a partir de mediciones de PPMv y emisiones de hidrocarburos de diferentes fuentes, este esfuerzo es mucho mayor a los anteriores, por lo que solo debe de hacerse si el resultado tendrá más valor agregado que el que proporcionan los métodos anteriormente expuestos.

Para llevarlo a cabo primero se necesita elaborar un plan de muestreo adecuado para la instalación, parecido al que se mostró en el ejemplo anterior de la serie (2.3-4c que al menos lo es para estos ejemplos), ya que se tiene la información, la construcción de la herramienta es relativamente simple y se visualiza bien con este ejemplo. El trabajo, ya hecho se muestra en la siguiente figura, posterior a ella se explica brevemente como se hizo.

PPMv medidos	Emisión TOC kg	log(PPMv) (xi)	log(TOC en kg) (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi	MSE
1	2.25E-07	0.00	-6.65	0.0000000E+00	0.00	0.39
3	5.22E-06	0.48	-5.28	2.2764469E-01	-2.52	0.05
5	6.40E-06	0.70	-5.19	4.8855907E-01	-3.63	0.00
7	1.11E-05	0.85	-4.95	7.1419070E-01	-4.19	0.02
9	1.56E-05	0.95	-4.81	9.1057877E-01	-4.59	0.03
10	1.79E-05	1.00	-4.75	1.0000000E+00	-4.75	0.03
20	2.89E-05	1.30	-4.54	1.6926790E+00	-5.91	0.00
35	6.55E-05	1.54	-4.18	2.3841461E+00	-6.46	0.02
50	7.88E-05	1.70	-4.10	2.8864991E+00	-6.97	0.00
70	9.11E-05	1.85	-4.04	3.4043868E+00	-7.46	0.00
90	1.35E-04	1.95	-3.87	3.8190638E+00	-7.57	0.00
100	1.76E-04	2.00	-3.75	4.0000000E+00	-7.51	0.01
200	2.22E-04	2.30	-3.65	5.2947390E+00	-8.41	0.02
350	4.34E-04	2.54	-3.36	6.4722822E+00	-8.55	0.02
500	6.80E-04	2.70	-3.17	7.2844391E+00	-8.55	0.01
700	9.98E-04	2.85	-3.00	8.0945829E+00	-8.54	0.01
900	1.52E-03	2.95	-2.82	8.7275488E+00	-8.32	0.00
1,000	2.34E-03	3.00	-2.63	9.0000000E+00	-7.89	0.01
2,000	4.55E-03	3.30	-2.34	1.0896799E+01	-7.73	0.00
3,500	7.10E-03	3.54	-2.15	1.2560418E+01	-7.62	0.00
5,000	1.11E-02	3.70	-1.95	1.3682379E+01	-7.23	0.00
7,000	1.44E-02	3.85	-1.84	1.4784779E+01	-7.08	0.00
9,000	1.82E-02	3.95	-1.74	1.5636034E+01	-6.88	0.00
10,000	2.51E-02	4.00	-1.60	1.6000000E+01	-6.40	0.00
		53.01	**-86.39**	1.4996175E+02	**-154.74**	**0.03**

Estimación

PPMv=	10,000	ao=	-6.0195443E+00
TOC (kg/hr)=	2.49E-02	a1=	1.0957823E+00
		FCEA=	1.08

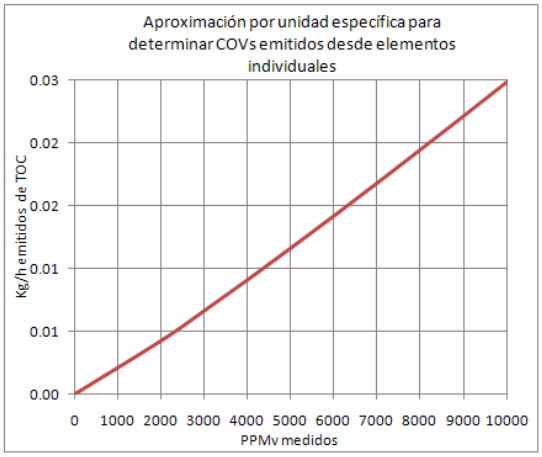


Figura 191. Imagen de la hoja de cálculo usada para construcción de ecuaciones de estimación de emisiones a través de la estimación polinomial con logaritmos para el ejemplo presente

Para hacer la correlación para el elemento seleccionado (por ejemplo la válvula PRV-023) se hacen los siguientes grupos o intervalos de valores:

1) 1 a 10 PPMv,
2) 11 a 100 PPMv,
3) 101 a 1000 PPMv,
4) 1001 a 10,000.

La medición se termina hasta los 10,000 PPMv porque de ahí en adelante se puede utilizar con confianza los factores de emisión y correlaciones generales propuestos por la EPA para hacer la estimación (supuesto para este ejemplo), el usuario tendrá que delimitar en el caso real hasta donde debe hacerlo según su situación particular.

Después se debe de tener una serie de mediciones de PPMv y los correspondientes flujos másicos de una manera confiable (este trabajo implica todo un protocolo de muestreo y es la mayor carga de trabajo), para este ejemplo se fijaron arbitrariamente, la EPA con su experiencia en muestreos y correlación de datos recomienda hacer al menos 6 de cada intervalo para tener confiabilidad.

El procedimiento de correlación se hace igual al explicado anteriormente (en el algoritmo 2.3-3), con la diferencia de que los valores a usar en la correlación serán los logaritmos, base 10, de cada elemento (se puede hacer también con logaritmos naturales).

Puesto que el cálculo lleva los valores a un espacio geométrico diferente al aritmético y luego los regresa, es necesario calcular un parámetro de corrección, éste empieza con obtener el error medio estándar (MSE por sus siglas en inglés) que es igual a la suma de las diferencias al cuadrado de los valores de la “y” original menos la “y” calculada con: “ao” y “a1”. Como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\mathrm{MSE} = \frac{1}{\mathrm{n}-2}\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} \mathrm{r}_{\mathrm{i}}^{2}$$

En donde $r_i=Y_i-a_0-ax_i$

Con el valor del error estándar, se calcula el parámetro de corrección, que se hace mediante la suma de los primeros términos de su expresión como serie infinita (se toman los términos que s consideren necesarios).

$$\mathrm{FCEA} = 1 + \frac{(\mathrm{m}-1)\mathrm{T}}{\mathrm{m}} + \frac{(\mathrm{m}-1)^{3}\mathrm{T}^{2}}{\mathrm{m}^{2}2!\,(\mathrm{m}+1)} + \frac{(\mathrm{m}-1)^{5}\mathrm{T}^{3}}{\mathrm{m}^{3}3!\,(\mathrm{m}+1)(\mathrm{m}+3)} + \cdots,$$

En donde T= (MSE/2)*(ln10)^2 y m=número de muestras menos 1.

Finalmente se llega a una expresión útil que para este ejemplo es:

$$\text{Emisión de TOCs en } \frac{\text{kg}}{\text{h}} = (\text{FCEA})10^{\text{ao}}\text{PPMv}^{\text{a1}} = (1.076)10^{-6.019}\text{PPMv}^{1.096}$$

De esta manera se puede correlacionar la medida en partes por millón en volumen con un flujo de compuestos orgánicos totales en kg/h, la ecuación ahora se puede utilizar como las de la EPA en estimaciones de emisiones de contaminantes, como la planteada en el ejemplo 2.3-3c.

Nota: Puesto que este ejercicio es específico para un elemento, no necesariamente servirá para cualquier otro elemento de emisión en la planta (bridas, sellos, otras válvulas etc.), como ya se dijo, se requiere de una adecuada planeación para determinar qué elementos muestrear para poder desarrollar herramientas de cálculo adecuadas para estimar todas las emisiones de TOC, COVs y no-COVs.

Nota 2. Los no-COVs incluyen típicamente al metano, etano, cloruro de metileno, 1,1,1 tricloroetano y algunos CFC entre otros.

Nota 3: Este procedimiento también se puede utilizar para emisiones de compuestos inorgánicos, como vapores de HCl, HF, NH_3, SO_2 entre otros, siempre y cuando se tenga algún dispositivo capaz de hacer mediciones de PPMv de estos compuestos.

Nota 4: Es de esperarse que las emisiones de contaminantes (TOCs, VOCs, noCOVs, inorgánicos) sean reducidas drásticamente a partir de modificaciones hechas ex profeso, en tales casos se ha observado que la reducción de emisiones, respecto al equipo o fuente sin ellas es como se muestra en el siguiente recuadro.

Recuadro 111. Fuentes de emisiones fugitivas en la industria, con la correspondiente modificación o mejora para disminuirlas y la disminución verificada de dichas mejoras

Tipo de equipo	**Modificación o mejora**	**Disminución en las emisiones aproximada (%)**
Bombas	Diseño sin sellos	100
	Sistemas de venteo cerrado	90 (puede variar según los vapores colectados y como son dispuestos)
	Sello mecánico doble con fluido de barrera a mayor presión que el bombeado	90
Compresores	Sistemas de venteo cerrado	90
Dispositivos de relevo de presión (discos de ruptura o válvulas de relevo de presión mas sus combinaciones).	Sistemas de venteo cerrados	90 (puede variar según los vapores colectados y como son dispuestos)
	Montaje (adecuado) de discos de	100

Tipo de equipo	Modificación o mejora	Disminución en las emisiones aproximada (%)
	ruptura	
Válvulas	Diseño sin sellos	100
Conectores	Soldadura conjunta	100
Líneas cerradas	casquetes, tapones, ciegos, segunda válvula.	100
Puertos de muestreo	Sistema de muestreo de bucle cerrado	100

Ejemplo 2.3-8a y 2.3-8b. Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos

Supóngase que se tiene un equipo de combustión en una empresa del sector que es similar a otros en la compañía y no se cuenta con una forma mejor de estimar sus emisiones de metano más que a partir de datos históricos de consumo de combustible de una caldera similar en tamaño, diseño y operación. Para este ejemplo, se hizo un ajuste con mínimos cuadrados, para calcular la emisión de CH_4, generando una ecuación que permita el cálculo de la actual. Supóngase que en el año de reporte se consumieron 123,456 metros cúbicos de gas natural en el equipo de interés.

La hoja de cálculo con los datos históricos y la regresión lineal se muestra en la siguiente figura.

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	123,467.00	4.78	1.5244100E+10	590,172.26
2	103,280.00	3.88	1.0666758E+10	400,726.40
3	97,280.00	3.40	9.4633984E+09	330,752.00
4	95,642.00	3.51	9.1473922E+09	335,230.48
5	134,789.00	4.77	1.8168075E+10	642,943.53
6	128,900.00	4.60	1.6615210E+10	592,940.00
7	101,221.00	3.60	1.0245691E+10	364,395.60
8	84,578.00	3.23	7.1534381E+09	273,186.94
9	122,021.00	4.64	1.4889124E+10	566,177.44
10	110,011.00	4.03	1.2102420E+10	443,525.33
11	137,745.00	4.80	1.8973685E+10	661,176.00
12	150,212.00	5.50	2.2563645E+10	826,904.70
13	130,189.00	4.90	1.6949176E+10	637,926.10
14	100,111.00	3.45	1.0022212E+10	345,382.95
15	123,550.00	4.53	1.5264603E+10	559,411.90
16	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
17	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
18	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
19	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
20	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**2,317,629.00**	**84.72**	2.7419539E+11	**10,017,486.81**

Figura 192. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 20 datos históricos

Los valores encontrados para a_o y a_1 son $1.1344374X10^{-1}$ y $3.5575238X10^{-5}$ respectivamente.

Puesto que en el equipo de interés el sistema de combustión es similar a los años anteriores (supuesto del ejemplo), es adecuado postular que si se consume una cantidad de combustible “x” se generará una cierta cantidad de CH_4 proporcional respecto al histórico.

Para fines prácticos de esta metodología se usa una hoja de cálculo como la mostrada, en donde se observa la “m” que representa el total de datos del histórico (20 distintas entradas de datos, pueden ser meses, años etc.), cada xi es el consumo de combustible reportado (toneladas de carbón) y cada fxi son las toneladas de CH_4 emitidas.

La (xi)^2 y la xi*fxi se colocan en la hoja porque se necesita calcular su sumatoria para alimentar las ecuaciones obtenidas de a_o y a_1.

Con la hoja de cálculo así construida es fácil sustituir obtener los valores de a_o y a_1

con los cuales la hoja de cálculo hace la determinación del consumo actual que para este caso debe ser:

$$E_{CH4} = a_o + a_1 C_{com} = 1.1344374X10^{-1} + 3.5575238X10^{-5}(123{,}456 m^3) = 4.51 kg$$

En la siguiente figura se observa una gráfica con la comparación de los datos reales con el ajuste lineal realizado.

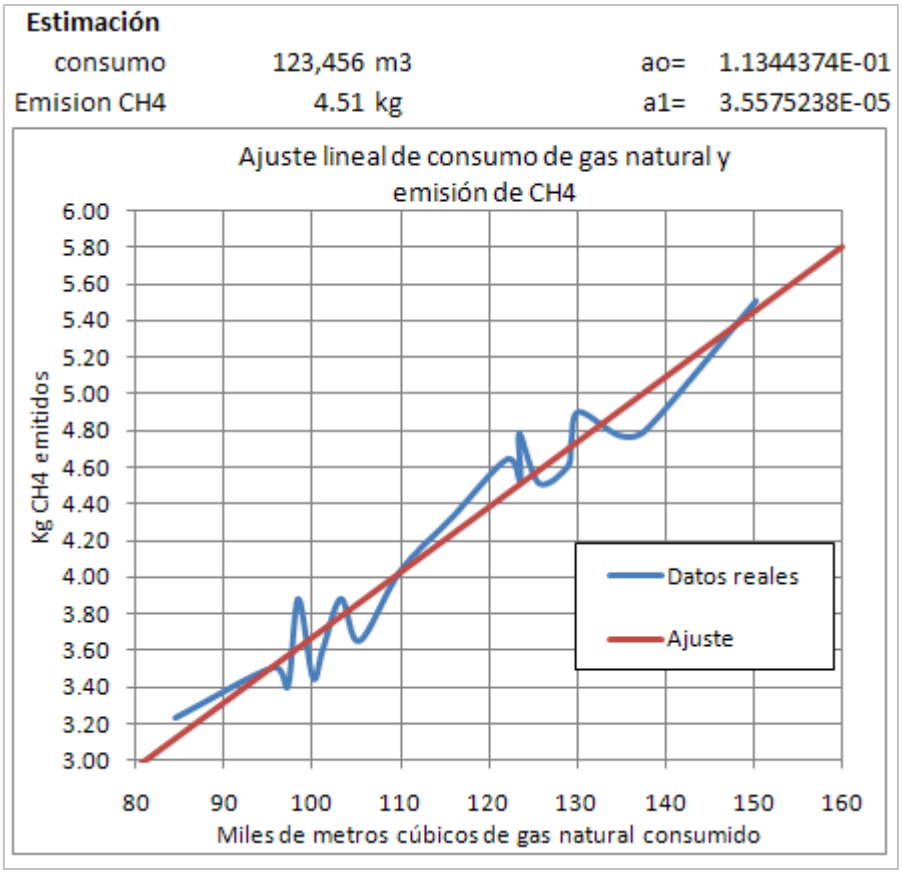


Figura 193. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones (usando 20 datos)

Ya que se emiten menos de 100 toneladas en el año de reporte la emisión no deberá reportarse en la tabla 5.2 (supóngase que no hay otras emisiones de metano que considerar).

Nota: Las cantidades de metano producidas a partir del gas natural, son parecidas a las obtenidas mediante los factores de emisión del IPCC (no deben tomarse como referencia), se usó metano para hacer simple el ejemplo, pero en la realidad se puede utilizar para aquellos contaminantes que no cuenten con una mejor opción (medición directa, factores de emisión adecuados), se debe de justificar plenamente el uso de datos históricos propios (o de un proceso o equipo similar) para calcular una emisión, para el ejemplo se da por hecha esta justificación.

Nota 2: La SEMARNAT autoriza el uso de datos históricos siempre y cuando sean al menos 5 datos o los provenientes de 5 años.

Si se hace el ejemplo anterior realizado con 5 datos, no cambia mucho el valor encontrado (para este caso), los datos tomados en cuenta son los últimos:

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
2	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
3	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
4	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
5	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**574,633.00**	**21.10**	6.6726466E+10	**2,446,635.18**

Figura 194. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 5 datos históricos

La nueva gráfica y los nuevos valores de ao y a1y del resultado son:

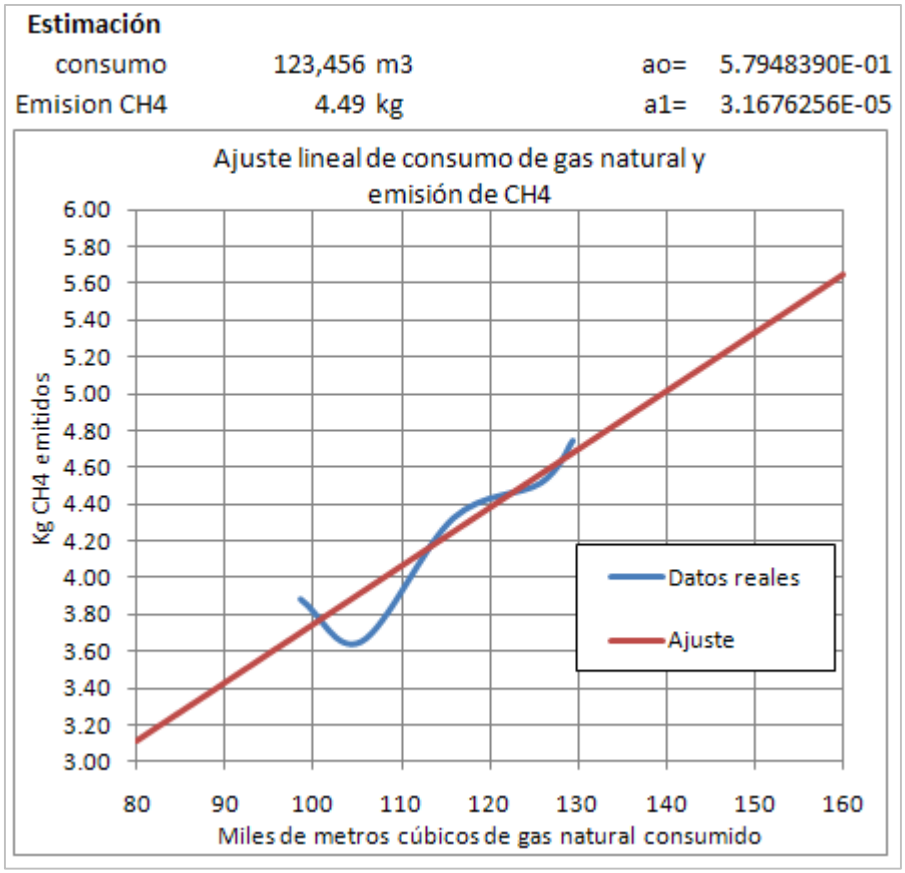


Figura 195. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones (usando 5 datos)

Nota: El cálculo de la emisión usando 20 datos y solo 5 no varía de forma significativa (4.51 vs 4.49 kg de metano) ya que las mediciones fueron las adecuadas (para efectos del ejemplo), esto podría no suceder en los casos reales por lo que tener una mayor cantidad de datos minimizaría el posible error, se fijaron 5 datos como mínimo tratando de ser prácticos sin sacrificar demasiado la confiabilidad, pero no se limita a este número, de tener disponibles más datos (confiables) se recomienda usarlos.

Balance de materiales

Es una de las formas más empleadas en la industria para determinar salidas, entradas o acumulaciones en el proceso productivo, se basa en que la materia no se crea ni se destruye en el interior de éste, solo se transforma (para efectos prácticos, se transforma en otro tipo de materia), para hacer un balance emplea el siguiente algoritmo general.

Algoritmo 2.3-4. Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales

1. Delimitar el sistema a analizar, este por lo general es un equipo o una sección o etapa del proceso en donde se generan contaminantes.

2. Determinar las entradas y salidas del proceso, en este caso, corrientes de entrada y salida más las emisiones de contaminantes.

3. Identificar los componentes de interés y la fracción conocida de cada uno de ellos en cada corriente.

4. Plantear el sistema de ecuaciones correspondiente, el número de variables desconocidas debe de ser igual al número de variables conocidas (flujos, composiciones), si se tienen menos ecuaciones que variables el sistema esta subespecificado y no se puede resolver (al menos no por un balance simple), si existen más ecuaciones que variables el sistema está sobre especificado (existen datos de más).

5. Si existen reacciones químicas, éstas deben estar balaceadas y se plantean con toda la información que se disponga, con base en ellas se hace el planteamiento del consumo y/o producción de la sustancia de interés que para fines prácticos, se puede considerar como otra entrada y/o salida del proceso.

6. Resolver el sistema de ecuaciones, para ello una herramienta de cálculo electrónica suele ser de gran utilidad.

Ejemplo 2.3-7b. Uso de un balance de materiales de la operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar

Continuando con el caso del ejemplo 2.3-7a, la empresa química que recicla sus solventes. Para determinar la cantidad de productos aprovechables derivados de la

destilación de la mezcla de solventes usados, se hace un balance de materiales.

Se trataron 600,000L de mezcla de solventes usados, que corresponden a 505,308kg con una densidad promedio de 0.84218kg/L, de los cuales se emiten en el manejo como COVs 342.86kg/año (se especifica el cálculo en el ejemplo 2.3-7c) y otros 833.19kg/año de COVs por el venteo del condensador, de los cuales 833.11kg/año son de heptano (ejemplo 2.3-7a), además, se sabe la masa total y la pureza de los productos obtenidos (99.99%), con toda esta información, condensada en la siguiente figura se hizo el balance para calcular la cantidad de lodos producidos.

Q=	600,000.00 L							
Componente	**x (frac peso liq)**	**componente**	**P. Manejo**	**P. Venteo**	**Mtot prod**	**Cont i (9x4)**	**Impurezas**	**P. lodos**
1	0.09	Benceno	52.19	0.02	45,414.81	45,410.27	4.54	10.70
2	0.11	Cloroformo	86.51	833.11	54,658.91	54,653.44	5.47	5.35
3	0.05	Tetracloruro de carbono	17.86	0.03	25,238.59	25,236.06	2.52	8.92
4	0.07	Ciclohexano	38.65	0.03	35,322.18	35,318.65	3.53	10.70
5	0.68	heptano	147.65	0.00	339,930.46	339,896.47	33.99	3,531.33
Total	1		342.86	833.19	500,564.95	500,514.89	50.06	3,567.00
								505,308.00

Figura 196. Imagen de la hoja de cálculo usada para el balance de materiales de la operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar

Lo primero que se hace es calcular cuánto de la masa de cada componente está presente como impurezas, esto es fácil ya que la empresa sabe cuánto obtuvo de cada producto y el laboratorio ha dado la pureza, para el caso del benceno el cálculo es simple:

$$I_T^{Ben} = M_{RP}^T x_1^{ben} = (45414.81\text{kg})(0.0001) = 4.54\text{kg}$$

Puesto que el balance necesita identificar claramente la información disponible y diferenciarla entre sí, la notación incluye superíndices que indican a que corriente pertenece la información por ejemplo “RP” corresponde la mezcla de solventes usados que son en sí el residuo peligroso original. El “1”, de los subíndices, al producto 1 rico en benceno etc., 2 al producto 2 rico en cloroformo, “m” a manejo, “v” a venteo, “RP” al residuo original, “T” para total etc. los superíndices indican el compuesto del que se trata por ejemplo “Ben indica benceno”, las variables manejadas para este caso son M indica masa, “I” corresponde a impurezas, “x” corresponde a fracción peso en el líquido, “X” a fracción mol en el líquido, y a fracción peso en los vapores, “Y” a fracción mol en los vapores, “E” a una emisión.

Para un caso real, el usuario puede definir con completa libertad su notación siempre y cuando la haga clara en la memoria de cálculo para poderlo seguir en caso de ser necesario.

Consecuentemente la masa de benceno en el producto 1, será la diferencia de la masa total de éste menos el benceno presente en otros productos como impurezas (45,410.27kg), se hace lo mismo con los otros compuestos, los resultados están en la columna de impurezas, mismas que al sumarse dan 50.06kg de material.

Ahora se procede a calcular la masa de cada compuesto presente en los lodos, que es igual a la cantidad de cada compuesto en el RP original, menos lo que de cada compuesto se emitió por manejo, venteo de condensador, está presente en el correspondiente en el producto y en las impurezas de todos ellos, para el benceno se tiene:

$$E_L^{Ben}=M_{RP}^{T}x_{RP}^{Ben}-E_m^{Ben}-E_v^{Ben}-M_1^{Ben}-I_T^{Ben}=45{,}477.72-52.19-0.02-45{,}410.27-4.54=10.70kg$$

Se hace lo mismo con los otros componentes, para obtener la masa total de lodos de la destilación (que es un residuo peligroso derivado de la destilación), que para este caso corresponde a 3,567kg. Las cantidades planteadas en el balance no necesariamente coinciden con un caso real de análisis de lodos, además parte de ellos son otras impurezas contenidas en la mezcla, mismas que para este ejemplo no se consideraron por simplicidad.

De esta operación se recuperaron 500,014.89kg como productos finales reutilizables los cuales contienen una masa total de 50.14kg de impurezas (otros solventes diferentes al de mayor abundancia), dando una masa total de productos de 500,564.95kg, si a la masa anterior se le suman las perdidas por manejo, por el venteo del condensador y en los lodos, se obtienen los 505,308kg de la mezcla original.

Para fines de reporte, el benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono son sustancias RETC y los 3 productos que los contienen rebasan el umbral de uso o manejo que es de 5,000kg (para los tres) por lo que en la tabla 1.2 se captura la masa total del “insumo” que es 45,414.81kg para el caso del benceno y la masa del benceno contenido en él, que es de 45,410.27kg en la 5.1, se hace lo mismo con el resto de los productos y los resultados están en la figura anterior. Los dos productos que no son sustancias RETC (heptano y ciclohexano) se reportan solo en la tabla 1.2.

Si se tiene la especiación de las impurezas de cada producto (no es el caso del ejemplo presente), también es conveniente que se capturen en la 5.1 para cerrar el balance, además el umbral de uso ya ha sido rebasado (tan solo por los productos puros al 99.99%), si no se tiene la especiación de dichas impurezas, se puede usar el apartado de observaciones para aclarar que el 0.01% restante de los productos obtenidos (y antes referidos) consiste en pequeñas cantidades “no determinadas” de los otros solventes.

Para el caso de que la empresa, por alguna razón, no utilice la masa completa de los destilados de la mezcla de solventes y el sobrante se comercialice, la cantidad correspondiente se debe de reportar como producto en la tabla 1.3 y si éste contiene más de 5,000kg de una sustancia RETC también se reporta ésta en la 5.1.

En el reporte de la misma COA (misma empresa y año de reporte) debe de estar

reportada la mezcla de solventes original (residuo original), en la tabla 4.1 debe de estar registrado el RP original puesto que se generó en la misma instalación, con una modalidad de manejo RS1 (destilación de solventes y compuestos), en la tabla 4.2 puesto que se guardó en el almacén temporal.

En la 4.3 debe de estar el manejo de la mezcla de solventes (residuo peligroso), en esta última la misma empresa se coloca como generadora, dejando el espacio del transportista en blanco y en el “No de autorización” ubicado en la parte superior (no en la columna) se anota el número de oficio de la SEMARNAT que avala o reconoce dicha operación.

En la tabla 5.4.1 se debe de reportar la actividad que se realiza para disminuir las emisiones y transferencias, que en este caso es el reciclaje de un RP (mediante un tratamiento de separación física, concretamente una destilación fraccionada).

En la tabla 5.4.2 debe de estar la referencia sobre la disminución de las emisiones de solventes puesto que el tratamiento y reciclaje realizado por la empresa generadora es una forma de abatir la contaminación (RS1, destilación).

Nótese que la masa de mezcla de solventes (RP original) y de sus componentes particulares, esta reportada en una parte de la COA como residuo peligroso (tablas 4.1, 4.2, 4.3, 5.2, 5.4.2) y como insumo y/o como producto (tablas 1.2 y/o 1.3, 5.1), la masa del RP original es la misma que está en los productos y/o insumos, esto es debido a la estructura del formato de reporte de la COA (al programa o “software”), al hacerlo de este modo, la empresa que reporta se comunica de tal modo que la SEMARNAT puede obtener la información que necesita e interpretarla de forma adecuada.

Además de las consideraciones anteriores, no olvidar que los lodos de la destilación deben de estar de nuevo reportados como RP generado en la instalación, usando las tablas 4.1, 4.2 ya que para este caso se transfiere a una tratadora (supuesto del ejemplo), 5.2 ya que contiene sustancias RETC y la suma total de las sustancias RETC manejadas en la empresa del ejemplo supera el umbral de emisión.

Nota legal. Para este caso, el de una empresa química sea generadora de residuos peligrosos y que a la vez los trate para recuperar un producto que se utiliza en la misma planta, es necesario hacer llegar a la SEMARNAT un informe técnico en donde la empresa le específica a la SEMARNAT que proceso se lleva a cabo para lograrlo, esto con fundamento en el Artículo 57 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos.

Nota técnico legal. Para los casos en los que un material obtenido de un proceso de transformación que no sea el buscado (un subproducto) que esté clasificado como RP por la NOM-052-2005, en cualquiera de sus listados, integrados en la tabla 4.1a de la COA o en la tabla 4.1b o 4.1c de la misma, tendrán que manejarse como RPs para fines legales, de manejo y de reporte de la COA. Para el ejemplo anterior, el residuo original, descrito como una mezcla de solventes, está clasificado como S2 en

la tabla 4.1c por eso es que se tiene que manejar como un RP que es tratado y reaprovechado en la planta.

En el caso de que el subproducto obtenido NO hubiera sido clasificado por la ley como RP (tablas 4.1a, 4.1b y 4.1c) y la empresa no lo hubiera considerado tampoco como tal (previo análisis y caracterización) entonces no se le hubiera tenido que reportar en la COA como RP que fue tratado por destilación para regenerar los solventes “puros” que se utilizan como insumos o productos (si es que se comercializan por alguna razón), se le hubiera considerado como un subproducto o un residuo de manejo, según sea el caso.

Ejemplo 2.3-9. Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales para la generación de HPMC utilizando clorometano como insumo

Supóngase que una empresa fabrica HPMC (Hidroxi Propil Metil Celulosa), utiliza clorometano como insumo y residuos de éste escapan a la atmósfera, para determinar cuánto se emite, se hizo un balance de materiales con reacción química.

El sistema analizado es el reactor y la cuba de formación del álcali de celulosa, a éste entra la pasta de celulosa (materia prima), que se pone en contacto con una solución concentrada de NaOH (al 15% para este caso) para formar el álcali de celulosa, posteriormente éste entra al reactor en donde se lleva a cabo la hidroxipropilación usando óxido de propileno, formando la HPC (Hidroxi Propil Celulosa), luego, se adiciona más solución de sosa para formar el álcali correspondiente y hacer reaccionar éste último con el clorometano para metilarlo y formar la HPMC. La información de partida disponible en la empresa es la siguiente.

DATOS		
Consumo de óxido de propileno	888	ton
Consumo de celulosa	5000	ton
Produccion de HPMC (capacidad)	7050	ton
Consumo de sosa	3650	ton
Consumo de ClCH3	4200	ton
Consumo de HCl (solución al 25%)	1220	ton
DP	500	ton
Fracion de sosa W%	0.1500	
pH control R1	10	
Vol H2O	4.80	miles m3

Información adicional		
NaOH	40.000	Mg/MgMol
NaCl	58.452	Mg/MgMol
PM óxido de propileno	58.030	Mg/MgMol
PM Clorometano	50.453	Mg/MgMol
PM Glucosa	178.06	Mg/Mgmol
PM HCl	36.453	Mg/Mgmol

Figura 197. Información de partida para el cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales para la generación de HPMC utilizando clorometano como insumo

Puesto que el sistema es muy simple, el planteamiento del balance también lo es, básicamente toda la celulosa que entra reacciona, el óxido de propileno que entra es igual al que reacciona (la gran mayoría) y lo que sale como traza, lo mismo sucede con el clorometano, los productos intermedios no son de importancia en el balance ya que prácticamente todo lo que se genera se transforma (álcalis de celulosa e

HPC, y la HPC), la sosa se aplica en exceso y al final se neutraliza con ácido clorhídrico, el agua es el medio de reacción y se genera parte de ésta en las reacciones (relativamente poco).

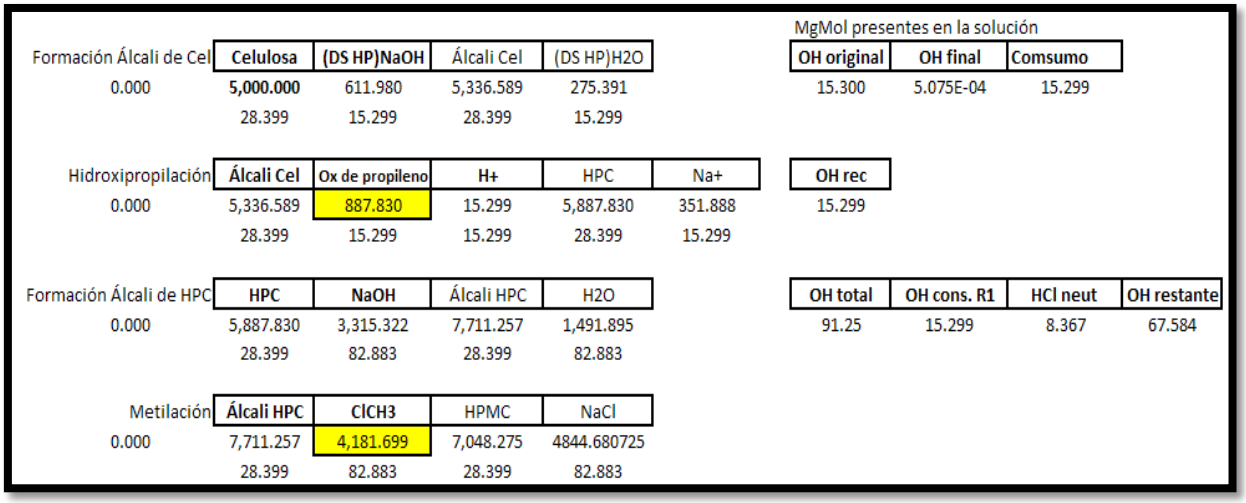
Al poner los enunciados anteriores en forma de ecuaciones se obtiene, para el caso del clorometano (sustancia RETC):

$$(ClCH3)_g^{Ent} = (ClCH3)_L^{Sal} + (ClCH3)_L^R$$

En este caso ($ClCH_3$) es la identificación de la masa de clorometano, el superíndice "Ent" indica que es la correspondiente a la entrada (lo que la empresa consumió en el año de reporte), el superíndice "sal" indica que es aquella que sale como emisión y se está estimando y el superíndice "R".

⚠ Nota: es importante tener muy bien definida y clara la convención de signos antes de iniciar los cálculos, con base en ella, las ecuaciones pueden cambiar!

El resto de las ecuaciones de balance son fácilmente construidas de igual forma, como se puede observar, lo importante es analizar las reacciones que ocurren. A continuación se presenta una figura con una imagen de la hoja de cálculo utilizada, en donde se observa el balance hecho.



MgMol presentes en la solución

Formación Álcali de Cel	Celulosa	(DS HP)NaOH	Álcali Cel	(DS HP)H2O
0.000	5,000.000	611.980	5,336.589	275.391
	28.399	15.299	28.399	15.299

OH original	OH final	Comsumo
15.300	5.075E-04	15.299

Hidroxipropilación	Álcali Cel	Ox de propileno	H+	HPC	Na+
0.000	5,336.589	887.830	15.299	5,887.830	351.888
	28.399	15.299	15.299	28.399	15.299

OH rec
15.299

Formación Álcali de HPC	HPC	NaOH	Álcali HPC	H2O
0.000	5,887.830	3,315.322	7,711.257	1,491.895
	28.399	82.883	28.399	82.883

OH total	OH cons. R1	HCl neut	OH restante
91.25	15.299	8.367	67.584

Metilación	Álcali HPC	ClCH3	HPMC	NaCl
0.000	7,711.257	4,181.699	7,048.275	4844.680725
	28.399	82.883	28.399	82.883

Figura 198. Imagen de la hoja de cálculo en donde se realizó el balance de materiales del proceso de síntesis de la HPMC

En la figura anterior se aprecian las 4 reacciones importantes para este balance, (formación del álcali de celulosa, hidroxipropilación etc.), los reactivos están en negritas y los productos en letras normales, la reacciones se plantearon con base en lo que ocurre a la unidad de monómero de celulosa (molécula de glucosa), otras consideraciones y supuestos de ingeniería se discutirán conforme se explica cómo se estructuró el cálculo. La forma de resolver este balance fue la siguiente:

1.- Se estimó el PM promedio de la glucosa para utilizar en la secuencia de cálculos,

para ello se consideró que el grado de polimerización de las cadenas de celulosa como 500, el PM de la celulosa es 178.06 pero cuando está en una cadena (lineal en este caso), el PM es 176.06 (pierde 2 hidrógenos para hacer los enlaces con otras moléculas de glucosa), por lo tanto, una cadena de 500 unidades de glucosa tendrá 498 con un PM de 176.06 y 2 con 177.06, el PM promedio en este caso es de 176.06.

Nota: En la realidad, puede haber entrecruzamiento en las cadenas, así como presencia de una distribución de tamaños de cadenas que varía según el tipo de pasta de celulosa a utilizar, se tomo el dato del DP (grado de polimerización) de 500 como una aproximación, partiendo de información en la literatura y solo para fines de presentar un ejemplo completo.

1. Se calcula la cantidad de sosa presente en el medio de la reacción de formación del álcali de celulosa, partiendo del dato de la concentración de ésta y el volumen inicial de agua (datos conocidos).

2. Se calcula la cantidad de OH finales (mayoritariamente aportados por la sosa adicionada) en la cuba, utilizando el pH de control para la calcular la concentración de OH^- (también expresada como $[OH^-]$), mismo que es una referencia de ocurrencia de la reacción, (fijada arbitrariamente para este ejemplo).

3. La sosa consumida, estimada por la diferencia de masa al inicio y la final, previamente calculada, corresponde a la que reaccionó, formando los sitios activos en la celulosa (formando el álcali de celulosa), como se puede ver en la estequiometria de la reacción, éstos se miden por el grado de sustitución (número de 0 a 3), que indica cuantas sustituciones por unidad de monómero ocurrieron en promedio en la masa total de celulosa.

4. Mediante la estequiometria de la reacción se obtienen las cantidades de álcali de celulosa producido (mismas moles que las de celulosa que reaccionaron) y de agua formada (una mol por cada mol de NaOH).

   Nota: Para el cálculo de la cantidad de OH finales se tomó en cuenta el aumento de agua en la cuba generada por la reacción, éste cálculo requiere del uso de un método numérico aunque en realidad no es necesario, se deja al lector hacerlo con y sin esta consideración y comprobarlo.

5. El PM de la unidad de monómero del álcali de celulosa, se obtiene por balance de la reacción, es decir, la masa total de álcali de celulosa es igual a la de celulosa mas la de sosa que reaccionó menos la de agua producida, este total se divide entre las moles correspondientes, obtenidas previamente.

6. Para la reacción de hidroxipropilación, se supone que todos los sitios activos del álcali de celulosa reaccionan con el óxido de propileno, por lo tanto, por cada mol de sosa que reaccionó previamente con la celulosa, habrá una mol

de óxido de propileno que reaccione con una mol de álcali de celulosa, para formar una mol de HPC, el H^+ se consume de la misma manera al igual que la producción de Na^+, es decir, una mol de H^+ consumida por cada mol de HPC producida y una mol de Na^+ por cada mol de HPC producida, esto se infiere del conocimiento de reacción planteada.

7. Con la estequiometria de la reacción de hidroxipropilación, ahora se calculan las cantidades en toneladas de cada reactivo y producto, excepto de la HPC, utilizando el PM correspondiente, para el caso del óxido de propileno se obtuvieron 15.299 Mgmol y su PM es 58.03 por lo que la masa de éste que reaccionó fue de 887.83 toneladas.

8. Ahora se obtiene el PM de la unidad de monómero del HPC de la misma forma que se obtuvo la del álcali de celulosa, es decir, por balance de la reacción.

9. El DS (grado de sustitución) de la hidroxipropilación se puede obtener calculando la razón de las moles de oxido de propileno sobre las del álcali de celulosa, para este caso es de 15.299/28.399=0.539, como se puede observar, también se pudo haber calculado utilizando las moles de sosa de la reacción de formación del álcali de celulosa, por eso se hubo calculado antes que la reacción de hidroxipropilación, esto es una consecuencia de la suposición de prácticamente todos los sitios activos del álcali reaccionan.

   Nota: por lo general para esta reacción el DS está entre 0 y 1, aunque teóricamente puede ser de 0 a 3, es muy difícil que el grupo hidroxipropilo entre en todos los sitios posibles por su tamaño.

10. Para la reacción de formación del álcali de HPC se saben las moles de HPC que reaccionan, (son las mismas que se produjeron en la reacción anterior), las moles del álcali de HPC también se conocen, ya que son las mismas que las de HPC y las de agua producida serán iguales a las de sosa consumida.

11. Para estimar la sosa que participó como reactivo en la reacción anterior, se hace un balance de sosa (en Mgmol), se sabe la cantidad completa de sosa usada en el año de reporte (la empresa sabe cuánto utilizó), también se sabe cuánto ácido clorhídrico se utilizo para la neutralización del producto (en una etapa posterior) y su concentración, de los cálculos anteriores también se conoce cuanta sosa se ha consumido en la formación del álcali de celulosa y cuanta sosa se “regenero” en la reacción de hidroxipropilación.

    La sosa que reaccionó es igual a 90.25 – 15.299 + 15.299 -8.367 = 82.883 MgMol

    Nota: Al consumirse H^+ del medio lo que ocurre es que se quedan OH^- libres que son los que propiamente reaccionan, éstos pueden provenir de la disociación del agua

12. La estimación de la masa de sosa “neutralizada” es simple, si se usaron 1220 toneladas de HCl al 25% (condición fijada arbitrariamente para fines de este ejemplo), la masa de ácido y la reacción de neutralización es de 1 a 1, por lo que las Mgmol de sosa neutralizadas se obtienen así 1220*0.25/36.453 = 8.367

13. Para la última reacción planteada, las moles del álcali de HPC son las mismas obtenidas de la reacción anterior, el número de moles que reaccionan de clorometano son las mismas que reaccionaron de OH en la reacción de formación del álcali de HPC (todos los sitios activos del álcali reaccionan), por eso hubo que determinarla antes que la presente reacción, las moles producidas de HPMC son las mismas que las del álcali de HPC y por cada mol de clorometano consumido se produce una de sal.

14. Con la estequiometria de la reacción de metilación, se obtiene la masa en toneladas del clorometano, la HPMC y la sal, para el caso del clorometano (sustancia RETC) se obtuvieron 82.883 MgMol que corresponden a 4,181.669 toneladas

15. La masa producida de HPMC se obtiene por balance de la reacción y dividiendo la masa obtenida entre el # de moles obtenido en el paso anterior se calcula el PM del producto.

16. Ahora con la información de las cantidades que reaccionaron de óxido de propileno y clorometano se puede determinar fácilmente cuanto se emitió o transfirió.

17. Para el caso del clorometano, se utilizaron 4,200 toneladas en el año y se estimó que se consumieron 4,181.699 por lo tanto, se emitieron a la atmósfera 18.301 toneladas que representa el 0.436% de la masa total del insumo utilizado, por lo que se debe de reportar en la tabla 5.2; mientras que el volumen del insumo a reportar en la tabla 1.2 será de 4,221.1 toneladas ya que la pureza de éste es 99.5% (dato del proveedor).

    El resto de los cálculos pueden ser de utilidad para la empresa

Ejemplo 2.3-10. Balance de materiales para la determinación de partículas emitidas a la atmósfera y determinación del cumplimiento de la NOM-043-SEMARNAT-1993

Este cálculo implica conocer la emisión bruta del equipo en cuestión y la cantidad de partículas retenidas por el sistema de control más un cálculo según la norma referida para comparar. Supóngase que una empresa produjo 100,000ton/año de PVC en emulsión.

La emisión de partículas se da principalmente en la etapa de secado y los silos de almacenamiento, ambas etapas comparten el sistema de control (filtros, ciclones, combinaciones). Para calcular las emisiones de partículas de este proceso (secado y almacenamiento) supóngase que se generan 25kg de partículas por tonelada de PVC en emulsión producido. (En el caso real se tiene que tomar la cantidad que mas represente el caso). El cálculo correspondiente es el siguiente:

$$\text{Emisión de partículas} = \left(\frac{1\text{X}10^5\text{ton de ePVC}}{\text{año}}\right)\left(\frac{0.025\text{ton}}{\text{ton AL}}\right) = \frac{2{,}500\text{ton}}{\text{año}}$$

Ahora hay que restarle a esta cantidad la masa de partículas colectadas por el sistema de control de emisiones (precipitadores, filtros de bolsas etc.), supóngase que para este caso, se tuvieron 2,475ton/año de partículas provenientes de este sistema, en tal caso la emisión real es la diferencia, que corresponde a 25ton/año de partículas.

Puesto que en ocasiones no es posible saber qué cantidad de partículas proviene de qué equipo, se puede obtener el mismo resultado a partir de la eficiencia del equipo de control, para este caso supóngase que es de 99%, el cálculo es el siguiente:

$$\text{Emisión de partículas} = \left(\frac{2{,}500\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(1 - \frac{99}{100}\right) = \frac{25\text{ton}}{\text{año}}$$

Por lo general, la eficiencia de estos sistemas es igual o mayor al 99% y si no se conoce la eficiencia real o puntual del equipo, muchas veces se toma la nominal que es proporcionada por el fabricante.

Si esta alternativa no es la más adecuada, también se puede recurrir a información dada en la literatura que toma en cuenta la emisión y el sistema de control, el documento (BREF, 2007d) menciona que para este tipo de procesos, con sistema de control de emisiones “típico”, se tienen registradas emisiones de partículas entre 200 y 250g/ton de ePVC. Para este equipo supóngase que a partir del conocimiento del proceso, se determina que el valor más representativo de emisión es el valor alto, 250g/ton de ePVC. La emisión real se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Emisión de partículas} = \left(\frac{1\text{X}10^5\text{ton de ePVC}}{\text{año}}\right)\left(\frac{250\text{g}}{\text{ton ePVC}}\right)\left(\frac{\text{ton}}{1\text{X}10^6\text{g}}\right) = \frac{25\text{ton}}{\text{año}}$$

Las partículas colectadas tienen una composición que varía. Como se puede ver en el presente ejemplo, todos los números concuerdan al utilizar diferentes formas de calcular la emisión, en los casos reales, generalmente no ocurre esto, por lo que el responsable del cálculo debe de elegir la forma de estimación más confiable según su caso.

Ahora, para saber si se cumple con la norma NOM-043, se necesita calcular el límite máximo de emisión de partículas, mismo que está en función del flujo de gas que

lleva las partículas y de la zona en donde se encuentre la instalación. Para este ejemplo, supóngase que la instalación no está en una zona crítica.

Puesto que la ecuación requiere que el flujo de aire esté en metros cúbicos a condiciones normales (298K y 101,325Pa, base seca) por minuto, por lo que hay que ajustar la información que se tiene del proceso. (2,000,000Nm3/h a 273K y 101,325Pa, base seca). El ajuste de condiciones es el siguiente:

$$2{,}000{,}000\,\frac{\mathrm{Nm^3}}{\mathrm{h}}\left(\frac{295\mathrm{K}}{273\mathrm{K}}\right) = 2{,}161{,}172.16\,\frac{\mathrm{nm^3}}{\mathrm{h}}$$

Para fines prácticos, en estas condiciones, el volumen de un gas es directamente proporcional a su temperatura, ya que la nueva condición tiene una temperatura mayor que la original, es lógico esperar que se tenga un volumen de gas mayor. Respecto a las unidades, en la literatura consultada se manejó el "Nm^3" como metro cúbico a condiciones "estándar", ahora para indicar las condiciones normales, se usó la nomenclatura "nm^3" para hacer la diferencia en este ejemplo. Puesto que no hay cambio de presión de una condición a otra, no es necesario hacer otro ajuste, únicamente obtener el flujo de gas en minutos, el cálculo es el siguiente:

$$\left(2{,}161{,}172.16\,\frac{nm^3}{h}\right)\left(\frac{h}{60min}\right) = 36{,}019.54\,\frac{nm^3}{min}$$

Con el valor ajustado, se hace el cálculo del límite máximo de emisión de partículas, usando la ecuación descrita en la norma, el cálculo es el siguiente:

$$\mathrm{E} = \frac{4{,}529.7}{\mathrm{C}^{0.42}} = \frac{4{,}529.7}{\left(36{,}019.54\,\frac{\mathrm{nm^3}}{\mathrm{min}}\right)^{0.42}} = 55.249\,\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{nm^3}}$$

Ahora se hace el cálculo de emisión máxima por año para compararlo con el real, obtenido previamente. El cálculo es el siguiente:

$$\left(\frac{55.249mg}{nm^3}\right)\left(\frac{ton}{1X10^9mg}\right)\left(\frac{2{,}161{,}172.16nm^3}{h}\right)\left(\frac{8{,}000h}{año}\right) = 955.219\,\frac{ton}{año}$$

Dado el resultado, la emisión con sistema de control de emisiones es menor al límite máximo calculado. De no tener el sistema de control sería imposible cumplir con esta norma.

Ejemplo 2.3-11. Cálculo de las emisiones de clorometano a partir de balance de materiales para la generación del 2,2 diclorovinil dimetil fosfato

El compuesto conocido como 2,2 diclorovinil dimetil fosfato (IUPAC) es manufacturado industrialmente mediante la deshidrocloración del triclorfon en

solución de álcalis cáusticos a una temperatura de 40 a 50ºC, generando la sal correspondiente y agua, con un rendimiento menor al 60%. Otro proceso utilizado consiste en hacer reaccionar trimetil fosfato con cloral, lo que genera el producto deseado con un mayor avance de reacción pero con el inconveniente de generar también cloruro de metilo que por lo regular se convierte en un contaminante.

Supóngase que una empresa del sector, elabora esta sustancia a partir del segundo proceso. Para determinar la generación de cloruro de metilo, se parte del proceso químico que genera el producto principal y que es básicamente la segunda reacción descrita, es decir:

$$(CH_3O)_3P + CCl_3CHO \longrightarrow (CH_3O)_2POOCH = CCl_2 + CCl_3$$

Suponiendo que la reacción sea completa y que la empresa produzca 10,000kg de 2,2 diclorovinil dimetil fosfato (DCVDF en español), la generación de cloruro de metilo seguirá la proporción estequiométrica mostrada en la reacción anterior. El peso molecular del producto es de 220.94kg/kgmol y el del cloruro de metilo es de 50.489kg/kgmol. Por cada mol de producto se genera una del contaminante, la tasa de CCl_3/22DCVDF es de 50.489/220.94=0.2285. Si se producen 10,000kg del DCVDF, entonces el CH3Cl generado será (10,000kg)(0.2285)=2285kg.

Si se considera que la empresa sabe que se generan 10,200kg de producto final con una pureza del 97%, entonces, de los 10,000kg de DCVDF sintetizado, se quedan en el producto 9,894kg, entonces se emitieron al medio ambiente 106kg de DCVDF habrá que averiguar a través del proceso en donde acabaron, para fines de este ejemplo supongamos que se emitieron a la atmósfera ya que el DCVDF tiene una presión de vapor relativamente alta (1.6Pa a 20ºC).

Si mediante el laboratorio se sabe que el producto final tiene un contenido de 0.23% de CCl_3, entonces la masa de este compuesto en el producto es de (10,200kg)(0.023/100)=23.46kg. Si además, la empresa cuenta con un sistema de control de emisiones con una eficiencia del 99%, entonces, el CCl_3 emitido se calcula así: (2285kg-23.46kg)0.01=22.613kg emitidos en el año de reporte.

Nota: La reacción química es real aunque las otras suposiciones del proceso fueron fijadas arbitrariamente para fines explicativos. El cálculo de este tipo de emisiones requiere de un conocimiento detallado del proceso de producción.

Nota 2: El 2,2 diclorovinil dimetil fosfato, también conocido como “diclorvos”, es un compuesto creado artificialmente (no existe en la naturaleza) por la industria química, se usa principalmente como insecticida y tiene un efecto inhibidor de la colinesterasa. Desde 1961 se usa para proteger cultivos almacenados y para el control de parásitos e insectos en almacenes, oficinas, casas, aeronaves, barcos y en zonas abiertas, también se usa para control de parásitos en peces (en granjas de cultivo). Se aplica en aerosoles, líquido, en celulosa impregnada entre otros. En la naturaleza se degrada relativamente rápido en aire húmedo, agua o suelo, vía biótica y abiótica generando dicloro etanol, dicloro acetaldehído, ácido dicloro acético, dimetil fosfato,

ácido dimetil fosfórico entre otros. Sobre la madera su degradación es más lenta. Derrames de esta sustancia tienen efectos agudos en el medio ambiente y salud humana aunque no es una sustancia bioacumulable ni se biomagnifica.

Modelo matemático

Este tipo de metodologías de cálculo incluyen una comprensión más a detalle del proceso productivo, expresada en forma de ecuaciones, inecuaciones, matrices, etc. mediante las cuales se pueden hacer estimaciones y predicciones razonablemente buenas.

En el modelo matemático puede incluir la cinética de reacciones químicas, los fenómenos de transporte propios de cada etapa, balances de materia y energía, las características de cada equipo en particular etc. más una estrategia de solución (métodos numéricos y/o analíticos) para extraer información útil del modelo, por lo general, todo se incluye en un software que mediante una interface pide al usuario información del mismo proceso para estimar otro aspecto de él.

Algunos ejemplos de estos paquetes de cómputo disponibles para cálculos de ingeniería (particularmente ingeniería química y de generación de energía) son:

APMonitor Modeling Language, ASCEND, Aspen Plus, Aspen HYSYS, Aspen Custom Modeler by Aspen Technology, ASSETT, D-SPICE and K-Spice by Kongsberg Oil & Gas Technologies AS, CADSIM Plus by Aurel Systems Inc., CHEMCAD by Chemstations, COCO simulator, COMSOL Multiphysics, Design II for Windows by WinSim Inc., Distillation Expert Trainer, DWSIM (open-source), EcosimPro EMSO, the Environment for Modelling, Simulation and Optimisation from the ALSOC Project, Dymola FlowManager™ by FMC Technologies, GIBBSimgPROMS by PSE Ltd, INDISS by RSI, ICAS: Integrated Computer Aided System developed by CAPEC, IDEAS by Andritz Automation, ISE Simulator by VRTech Jacobian LIBPF, the C^{++} LIBrary for Process Flowsheeting, Mobatec Modeller by Mobatec, OLGA by SPT Group, Omegaland y Yokogawa, OpenModelica, PIPE-FLO Professional by Engineered Software, Inc., PottersWheel Matlab toolbox to calibrate parameters in chemical reaction networks, Prode Sim Properties, ProSimulator by Sim Infosystems, ProSimPlus by ProSim, Petro-SIM, PETROX, ProMax & TSWEET and PROSIM by Bryan Research & Engineering, SimCreate by TSC Simulation, Simulis by ProSim SPEEDUP by Roger W.H. Sargent and students, SolidSim - flowsheet simulation of solids processes by SolidSim Engineering GmbH, SuperPro Designer by IntelligenSysCAD System7 by Epcon International, UniSim Design & Shadow Plant by Honeywell, Usim Pac by Caspeo, VMGSim by Virtual Materials Group entre otros.

Cálculos de ingeniería

Éstos son todos aquellos que se hacen, con fundamento en el conocimiento del

proceso mismo (empírico y teórico) para hacer una estimación específica, pueden incluir consideraciones y suposiciones muy particulares para el caso (deben estar fundamentadas).

Ejemplo 2.3-4e. Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido)

En muchos sectores industriales se manejan hidrocarburos, como combustibles, insumos, solventes y materias primas. Estos compuestos, muy útiles al hombre cuando están contenidos en procesos industriales y aplicaciones específicas, se convierten en contaminantes al ser liberados. En el manejo de hidorcarburos es común tener corrientes que son constituidas por componentes puros (o relativamente puros como el gas natural, usado como combustible) y otras que llevan una gran cantidad de componentes (combustibles líquidos, solventes, reactivos químicos por ejemplo), para estimar la masa total de emisiones (TOCs, COVs, etc.) en ocasiones es necesario determinar qué y cuanto de cada componente es emitido.

Para lograrlo, es necesario hacer consideraciones particulares para cada caso, ya que el mecanismo y condiciones particulares que generan la emisión pueden variar, por ejemplo, si se tiene una corriente en fase gaseosa (gas o vapor), con diversos hidrocarburos en ella, la especiación de ellos será según la fracción en masa de cada uno de ellos, supóngase que se tiene una corriente de gas natural con la siguiente composición.

Recuadro 112. Composición del gas natural en fracción masa para la especiación de emisiones iguales a la composición del fluido manejado

Componente	**Fracción en masa**
Metano	0.95
Etano	0.04
CO_2	.01

Y que la emisión total de compuestos orgánicos totales (TOCs) generada en fuentes todas las fuentes (bridas, válvulas, sellos, etc.) fue de 8,240kg/año usando los factores de emisión de la USEPA para estimar emisiones fugitivas en la industria de manufactura de químicos orgánicos sintéticos.

Para estimar la emisión de metano se procede como ya se explicó:

$$E_{CH4} = E_{TOC}\left(\frac{f_{CH4}}{f_{TOC}}\right) = \left(8{,}240\,\frac{kg}{año}\right)\left(\frac{0.95}{0.99}\right) = 7{,}907.07\,\frac{kg}{año}$$

Suponiendo que no haya otra emisión de metano en la instalación, los 8,240kg emitidos en el año de reporte se deben de reportar en la tabla 2.3 de la COA, si hubiera otras fuentes de emisiones, estas se tendrían que sumar y si el total fuera mayor a 100,000kg/año entonces se reporta en la tabla 5.2 por ser una sustancia

RETC.

Para el caso del CO_2 contenido (llamado “asociado”) se hace lo mismo, la contribución a la emisión total proveniente de esta línea es:

$$E_{CO2} = \left(\frac{E_{TOC}}{f_{TOC}}\right) f_{CO2} = \left(\frac{8{,}240 \text{kg/año}}{0.99}\right) 0.01 = 82.23 \frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

Esta contribución se evalúa de igual forma que el metano ya que también es una sustancia RETC (umbral de emisión de 100,000kg), es decir, se suma con la de otras fuentes como otras líneas con CO_2 asociado, de quemadores, calentadores, calderas, otros procesos que lo generen y emitan etc.

Esta suposición también se puede aplicar a sustancias líquidas que tienen volatilidades muy similares

Ejemplo 2.3-4f. Estimación de emisiones por especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido)

Continuando con el ejemplo anterior, si el mecanismo físico que genera la emisión es aquel en donde el líquido contenido en una corriente es constituido por componentes con volatilidades diferentes primero sufre una separación súbita de fases (flashes) el vapor que sale contendrá una fracción mayor de componentes ligeros.

Para ejemplificar la estimación partiendo del escenario anterior, supóngase que tiene una corriente de hidrocarburos (como los solventes usados en ejemplos anteriores) con la siguiente composición:

Componente	x (frac peso liq)
Benceno	0.12
Tolueno	0.18
Etil Benceno	0.1
Estireno	0.59
heptano	0.01
Total	1

Figura 199. Imagen de la hoja de cálculo con la información de la composición de la mezcla de solventes usada en el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Para poder realizar los cálculos se necesita información adicional, como las constantes de la ecuación de Antoine para obtener la presión de vapor y el peso molecular y el umbral de emisión de sustancias RETC, estos valores se muestran a continuación.

	Antoine para Po			Más información utilizada				
	A	B	C	C	H	Cl	PM	Um kg/año
Benceno	9.28069	2788.507	-52.36	6	6	0	78.00	1000
Tolueno	9.3905	3094.543	-53.773	7	8	0	92.00	N.A.
Etil Benceno	9.39937	3279.468	-59.944	8	10	0	106.00	N.A.
Estireno	9.32315	3269.671	-67.15	8	8	0	104.00	1000
heptano	9.27321	2919.943	-56.25	7	16	0	100.00	N.A.

Figura 200. Imagen de la hoja de cálculo con la información consultada para el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Los cálculos se realizan de la siguiente manera: Se calculan las fracciones mol (Xi) de todos los componentes en el líquido, empleando la fracción peso del mismo (xi), y que fue dada anteriormente, para el caso del benceno el cálculo es como sigue (i=1):

$$X_i = \frac{x_i(\frac{1}{PM_i})}{\sum_1^n x_i(\frac{1}{PM_i})} = \frac{0.12(\frac{1}{78})}{0.12\left(\frac{1}{78}\right) + 0.18\left(\frac{1}{92}\right) + 0.10\left(\frac{1}{106}\right) + 0.59\left(\frac{1}{104}\right) + 0.01(\frac{1}{100})} = 0.1506$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, después se calcula la presión de vapor (real) de cada componente con la ecuación de Antoine, las constantes correspondientes (A, B y C) al componente y la temperatura en grados kelvin (T) para el caso del benceno se tiene:

$$\mathrm{Pv_i} = 100\mathrm{e}^{\mathrm{A_i}-\mathrm{B_i}/(\mathrm{T}+\mathrm{C_i})} = 100\mathrm{e}^{9.28069-2788.507/(298+(-52.36))} = 12.6020\mathrm{kPa}$$

Para este ejemplo supóngase que 25ºC representa adecuadamente las condiciones de evaporación observados en la fuente, esta temperatura se tiene que determinar adecuadamente en un caso real.

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, con los resultados anteriores se calcula la presión parcial de cada componente para el caso del benceno el cálculo es:

$$\mathrm{Pp_i} = \mathrm{X_i Pv_i} = 0.1506 * 12.6020\mathrm{kPa} = 1.8986\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo para obtener las otras presiones parciales de los otros componentes para que al sumarlos se obtenga la presión de vapor de la mezcla (Pv_T), que es de 3.2338kPa. Ahora, suponiendo una mezcla ideal, las fracciones mol del gas corresponden a las fracciones de las diferentes presiones parciales respecto a la presión de vapor de la mezcla, para el caso del benceno el cálculo es:

$$Y_i = \frac{Pp_i}{Pv_T} = \frac{1.8986kPa}{3.2338kPa} = 0.5871$$

Se hace lo mismo para el resto de los componentes. Para calcular el peso molecular promedio (PM_{pro} de la mezcla (el vapor), se suman los productos de la multiplicación del peso molecular de cada componente por la fracción mol en el vapor de este mismo, el resultado es 86.0589.

Si la emisión total anual de toda la línea que maneja la corriente del ejemplo es de 1803kg/año (supuesta para este ejemplo), calculada a partir de algún otro método de estimación de COVs totales (como los explicados en otros ejemplos), entonces la cantidad de moles se obtiene al dividir esta cantidad entre el PM_{pro} antes calculado, siendo el resultado de 86.0589, finalmente para estimar la emisión por componente se multiplica la fracción mol del gas por el PM de la especie por la emisión total en kgmol, para el caso del benceno es:

$$E_{ben} = f_i PM_i E_{TOT} = (0.5871)(78)\left(20.95\frac{\text{kgmol}}{\text{año}}\right) = 959.44\frac{\text{kg}}{\text{año}}$$

Los cálculos anteriormente referidos se pueden hacer con facilidad en una hoja de cálculo como la que se presenta a continuación, en ella se aprecian todos los resultados.

Componente	x (frac peso liq)	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM avg	Em (kg/año)
Benceno	0.12	0.150660344	12.6020	1.8986	0.5871	45.7949	959.44
Tolueno	0.18	0.191600655	3.7618	0.7208	0.2229	20.5054	429.60
Etil Benceno	0.1	0.09238606	1.2567	0.1161	0.0359	3.8057	79.73
Estireno	0.59	0.555560019	0.7903	0.4391	0.1358	14.1209	295.84
heptano	0.01	0.009792922	6.0498	0.0592	0.0183	1.8320	38.38
Total	1	1	24.4606	3.2338	1.0000	86.0589	1,803.00
	COVs tot =	1,803.00	Kg/año derivados solamente del manejo				
	COVs tot =	20.95	kgmol/año				

Figura 201. Imagen de la hoja de cálculo usada para resolver el cálculo de estimaciones de emisiones fugitivas con composición diferente a la del fluido de la línea origen

Ahora se compara la emisión de benceno y estireno con el umbral de emisión, (1,000kg/año), suponiendo que esta sea la única fuente de estos contaminantes y no se alcanza a rebasar éste, se reportan en la tabla 2.3 en “otros”.

Nótese como la fracción mol de benceno en el gas es significativamente mayor que la correspondiente en el líquido, mientras que el caso del estireno es contrario, en estos casos es evidente que no se puede suponer que la concentración de la corriente que maneja la fuente es igual a la emisión de hidrocarburos emitidos a la atmósfera.

Ejemplo 2.3-7c. Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados

Continuando con el caso planteado en el ejemplo 2.3-7a. Para calcular las pérdidas por manejo de 600,000L de una mezcla de solventes utilizados, se parte de la siguiente información.

Q=	600,000.00	L
Componente	**x (frac peso liq)**	**componente**
1	0.09	Benceno
2	0.11	Cloroformo
3	0.05	Tetracloruro de carbono
4	0.07	Ciclohexano
5	0.68	heptano
Total	1	
Temp	298	K

Figura 202. Imagen de la hoja de cálculo con la información de composición de una mezcla de solventes cuyo manejo genera emisiones de COVs

Para poder realizar estos cálculos, adicionalmente se ha buscado información adicional, ésta se aprecia en la figura siguiente.

	Antoine			
	A	**B**	**C**	**PM**
Benceno	9.28069	2788.507	-52.36	78.00
Cloroformo	9.27523	2677.976	-45.75	119.36
Tetracloruro de carbono	9.34574	2860	-43.15	153.81
Ciclohexano	9.14099	2771.221	-50.287	84.00
heptano	9.27321	2919.943	-56.25	100.00

Figura 203. Imagen de la hoja de cálculo con la información consultada para el cálculo de emisiones por manejo de mezcla de solvente

Esta información consta de las constantes de la ecuación de Antoine para el cálculo de la presión de vapor y el peso molecular de cada componente.

A continuación se detalla la secuencia de cálculos tomando como ejemplo el benceno, considerado para este ejemplo como el componente número 1.

Se calculan las fracciones mol (Xi) de todos los componentes en el líquido, empleando la fracción peso del mismo (xi), y que fue dada anteriormente, para el caso del benceno el cálculo es como sigue (i=1):

$$X_i = \frac{x_i(\frac{1}{PM_i})}{\sum_1^n x_i(\frac{1}{PM_i})} = \frac{0.09(\frac{1}{78})}{0.09\left(\frac{1}{78}\right) + 0.11\left(\frac{1}{119.36}\right) + 0.05\left(\frac{1}{153.81}\right) + 0.07\left(\frac{1}{84}\right) + 0.68(\frac{1}{100})} = 0.1150$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, después se calcula la presión de vapor (real) de cada componente con la ecuación de Antoine, las constantes correspondientes (A, B y C) al componente y la temperatura en grados kelvin (T) para el caso del benceno se tiene:

$$\mathrm{Pv_i} = 100\mathrm{e}^{\mathrm{A_i}-\mathrm{B_i}/(\mathrm{T}+\mathrm{C_i})} = 100\mathrm{e}^{9.28069-2788.507/(298+(-52.36))} = 12.6020\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, con los resultados anteriores se calcula la presión parcial de cada componente, usando la ley de Raoult, para el caso del benceno el cálculo es:

$$\mathrm{Pp_i} = \mathrm{X_i Pv_i} = 0.1150 * 12.6020\mathrm{kPa} = 1.4492\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo para obtener las otras presiones parciales de los otros componentes para que al sumarlos se obtenga la presión de vapor de la mezcla (Pv_T), que es de 9.5207kPa. Ahora, suponiendo una mezcla ideal, las fracciones mol del gas corresponden a las fracciones de las diferentes presiones parciales respecto a la presión de vapor de la mezcla, para el caso del benceno el cálculo es:

$$Y_i = \frac{Pp_i}{Pv_T} = \frac{1.4492kPa}{9.5207kPa} = 0.1522$$

Se hace lo mismo para el resto de los componentes. Para calcular el peso molecular promedio (PM_{pro} de la mezcla (el vapor), se suman los productos de la multiplicación del peso molecular de cada componente por la fracción mol en el vapor de este mismo, el resultado es 102.536.

Ya con todos los datos previamente calculados, se estima la emisión total por el manejo del solvente, se recurre a la siguiente ecuación.

$$COVs = \frac{S(0.1203)Pv_T PM_{pro} Q}{T} = \frac{(1.45)(0.1203)(9.5207)(102.536)(600kL)}{298} = 342.86kg/año$$

En donde “S” es un factor de emisión obtenido para el tipo de operación de carga de la mezcla de solventes obtenido del manual técnico de estimación de emisiones para reciclado de solventes del “National Pollution Inventory” de Australia (NPI, 2010). (Para este caso 1.45 para servicio normal de carga con chapoteo del manual técnico de estimación de emisiones para manejo de solventes). 0.1203 es un factor de conversión de unidades que incluye “kgmol*K/(kPa*1000L)”, la presión de vapor de la mezcla en kPa, el peso molecular promedio de los vapores en kg/kgmol y la carga del líquido (mezcla) en miles de litros.

Los resultados se condensan en la siguiente hoja de cálculo, en donde además se hicieron de forma automática dada la facilidad que proporciona este instrumento para

de esta forma de estimación de emisiones.

Componente	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM avg	Em (kg/año)
1	0.114995349	12.6020	1.4492	0.1522	11.8725	52.19
2	0.09184873	26.1551	2.4023	0.2523	30.1170	86.51
3	0.032397802	15.3118	0.4961	0.0521	8.0142	17.86
4	0.083052196	12.9221	1.0732	0.1127	9.4687	38.65
5	0.677705923	6.0498	4.1000	0.4306	43.0637	147.65
Total		73.0407	9.5207	1.0000	102.5360	342.86

Figura 204. Imagen de la hoja de cálculo usada para resolver la estimación de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados

El uso del factor de emisión para la operación de carga evita tener que calcular coeficientes de transferencia de materia. En un ejemplo posterior se trabaja con éstos para dejar claro su uso en este tipo de cálculos.

Para este ejemplo, todas las emisiones se reportan en la tabla 2.3 ya que se generaron en la empresa y porque no se alcanza el umbral de emisión de las sustancias RETC (benceno, tetracloruro de carbono y cloroformo) que es de 1000kg/año, puesto que se tiene la especiación de los contaminantes se deben de reportar en otros.

Ejemplo 2.3-12. Cálculo de emisiones de un solvente mediante la estimación del coeficiente de transferencia de materia

En la industria química en general, el uso de diversos compuestos químicos como solventes, insumos o materia prima es común. La estimación de factores de emisión es relativamente simple en comparación con el uso de modelos matemáticos que describen los fenómenos involucrados en la emisión del contaminante, en este caso, a la atmósfera, ya que requiere de más información y más detalle. Sin embargo, son capaces de proveer un estimado basado en las condiciones específicas del sitio y por ende, más preciso y exacto.

Para este ejemplo supóngase que se tiene, en alguna empresa química, un recipiente en donde hay contenido metanol, con una superficie expuesta de 0.35m^2 a 296K y con un viento de 6.2km/h. Además se conoce la presión de vapor del metano, equivalente a 13.16kPa.

El cálculo del coeficiente de transferencia de masa entre la fase líquida y la gaseosa se hace usando la siguiente ecuación, proporcionada por el Manual Técnico de Estimación de Emisiones (para la manufactura de explosivos en este caso) publicado por el Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010):

$$K_{CH4} = \frac{0.00438(0.62138V_v)^{0.78}(18/PM_{CH4})^{1/3}}{3.2808}$$

Donde la K representa el coeficiente de transferencia de masa (en m/s), la "V" es velocidad, PM el peso molecular. Los subíndices especifican a que corresponde el valor de la variable. "CH_4" indica la especie, en este caso, metano, la "v" es viento (V_v es velocidad del viento promedio), "Tan" el tanque. La ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$K_{CH4} = \frac{0.00438\left(0.62138\left(6.2\frac{km}{h}\right)\right)^{0.78}\left(18/\left(\frac{32kg}{kgmol}\right)\right)^{1/3}}{3.2808} = 0.0032\frac{m}{s}$$

Ahora, se calcula la tasa de evaporación (emisión) del compuesto usando la siguiente ecuación:

$$\mathrm{E_{CH4}} = \frac{\mathrm{PM_{CH4}K_{CH4}A_{Tan}Pv_{CH4}}}{\mathrm{RT}} = \frac{\left(32\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{kgmol}}\right)\left(0.0032\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right)(0.35\mathrm{m^2})(13.16\mathrm{kPa})}{\left(8.314\frac{\mathrm{kPam^3}}{\mathrm{kgmolK}}\right)(296\mathrm{K})} = 1.89\mathrm{X}10^{-4}\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}}$$

Si se operó 8,000h en el año de reporte, entonces se emitieron 5,443.1552kg/año de metanol, que en este caso se reporta en la tabla 2.3 de la COA en "otros".

Registro de descargas (emisiones) a cuerpos de agua y transferencias de contaminantes en el agua

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta Sección se reporta el consumo o aprovechamiento de agua y los contaminantes que se emiten o transfieren a ésta. Los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Cálculo del volumen de aprovechamiento de agua de proceso y de servicios auxiliares,
- Determinación de puntos de descarga de agua residual de todo el establecimiento,
- Identificación del destino del agua residual,
- Determinaciones de los volúmenes de todos los puntos de descarga,
- Identificación de los parámetros que se miden, y los que se deben medir, en cada descarga,
- Cálculo de las emisiones y transferencias anuales de contaminantes de las descargas de aguas residuales.

Notas
1.- Para el caso de descargas de aguas de desecho al alcantarillado municipal, el reporte se hace para la entidad federativa correspondiente, cuando dicha entidad federativa recopile o solicite esta información, de no ser así, se tiene que hacer el reporte a la federación.
2.- Para las empresas que captan agua de lluvia y la utilicen, deberán de manifestarlo en la tabla 3.1 como “otra” fuente de extracción para ser considerado en el balance de aguas de la empresa.
3.- Si el agua de lluvia captada se mezcla con algún material contaminante o con corrientes de agua de desecho y/o con aguas de proceso, se deberá incluir en el balance del agua y reportarse la descarga en la tabla 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3.

Para elaborar esta sección la información requerida se puede obtener de los siguientes documentos:

Recuadro E. Información requerida para reportar la Sección III de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Tabla 3.1 Aprovechamiento	
Información que se solicita: fuentes de extracción de agua, número de título de concesión o asignación, región hidrológica, aprovechamiento anual	
Documentos de soporte y referencias: título de concesión o asignación de la fuente de extracción o abastecimiento de agua (CNA-01-003, CNA-01-008 o CNA-01-010),Contrato de abastecimiento de agua con el municipio o la delegación, recibo/factura del servicio de abastecimiento de agua.	
• Elección incorrecta de la región hidrológica de acuerdo a la ubicación del establecimiento • Selección errónea de unidades	**Ejemplo 3.1** Registro y cálculo de consumos de agua

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 3.2.1 Descargas a bienes nacionales (emisión) y al alcantarillado (transferencias)	
Información que se solicita: tipo de descarga número de la descarga, procedencia de la descarga, destino de la descarga, nombre del cuerpo receptor de agua nacional, región hidrológica, tratamiento anual dentro del establecimiento	
Documentos de soporte y referencias: para emisión (descarga a cuerpo de aguas nacionales): permiso de descarga de aguas residuales (CNA-01-001), condiciones de descarga, gastos volumétricos de agua tratada; para transferencia (descarga al alcantarillado), permiso de descarga, gastos volumétricos de agua tratada.	
Reporte de descargas al alcantarillado como emisión, siendo estas transferencias	**Ejemplo 3.2.1** Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua
Tabla 3.2.2 Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Información que se solicita: volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Documentos de soporte y referencias: Gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales sólo cuando se descarga a aguas nacionales	
• El volumen total de descarga no corresponde a la suma de descargas consideradas como emisiones • Descargas reportadas en unidades diferentes a metros cúbicos, lo que magnifica el valor de la descarga	**Ver abajo en este recuadro, la información para la tabla 3.2.3 de la COA**
Tabla 3.2.3 Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales	
Información que se solicita: parámetro, volumen, concentración y emisión de cada descarga emisión total anual	
Documentos de soporte y referencias: de descargas que se emiten; reportes trimestrales que incluyen gastos volumétricos, estudios de monitoreos de las aguas residuales, presentados a la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales. De descargas que se transfieren: declaraciones trimestrales y anuales que presentan en las oficinas autorizadas por la Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP), monitoreos de descargas de aguas residuales, gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales.	
• El valor de la descarga no corresponde a las unidades de volumen (litros/año), concentración de cada contaminante (mg/litro) y emisión de cada contaminante (mg/año) • Omisión del reporte de parámetros normados para algunas descargas reportadas en la tabla 3.2.1 • Confusión en el reporte entre concentración y emisión • Error en el cálculo de emisión para cada contaminante • No se suman las emisiones de cada contaminante de todas las descargas, para obtener la emisión total anual • Cálculo incorrecto en la conversión de unidades al momento de reportar la emisión total anual	**Metodología general 3.2.2** para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Criterios para el reporte** de contaminantes en descargas de agua residuales cuando se tienen valores por debajo del límite de detección **Algoritmo 3.2.3-1** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Ejemplo 3.2.3-1a** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Figura 202** Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales. (parámetros de la NOM-002-SEMARNAT-1996) **Figura 203** Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas. **Ejemplo 3.2.3-1b** Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la concentración de cada uno

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	Ejemplo 3.2.3-2 Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida **Ejemplo 3.2.3-3c** Balance de materia para determinar la aportación del proceso a la emisión al agua de metales pesados y cianuros **Ejemplo 3.2.3-3a** Determinación del arrastre en una operación de tratamiento superficial electrolítico **Ejemplo 3.2.3-3b** Balance de materiales de una operación de tratamiento superficial electrolítico

Metodologías y memorias de cálculo

En esta parte del documento se plantean (a manera de sugerencia) varias formas de procesar la información para llenar adecuadamente la sección III de la COA, con el fin de facilitar el reporte adecuado de la COA y así contar con información confiable.

Las compañías, datos y cantidades presentes en los ejemplos de este documento, fueron determinadas de forma arbitraria basándose en la información encontrada en la literatura al respecto, buscando solamente crear un escenario adecuado para explicar claramente alguna metodología, algoritmo y/o aspecto útil para la recopilación de información, estimación de emisiones y/o forma de hacer el reporte (donde reportar cada cosa en el programa de la COA). Cada sitio debe asegurarse de utilizar la información más adecuada ya éste es el responsable de las estimaciones que haga y lo que reporta. Si llegara a haber algún parecido de una empresa o instalación (ficticia) usada en un ejemplo con alguna real, es solamente por el uso de literatura sobre procesos y efectos ambientales que existe sobre las actividades realizadas en el sector industrial y no pretende acusar o dañar a ninguna empresa, planta o sitio de trabajo. Esta guía solo pretende ayudar a elaborar un buen reporte de la COA y a corregir los errores detectados en la misma para así, tener información confiable que permita tomar las mejores decisiones en beneficio de todos.

Para hacer más clara la interpretación de esta parte de la guía, en la redacción, se considera que la palabra “tabla” se refiere a una parte del formato de reporte de la COA (como la “tabla 2.3”, la “tabla 5.2” etc.) donde se debe de cargar cierta información a menos que se especifique otra cosa (por ejemplo, la “tabla 2.6 del protocolo de fugas de las USEPA” es una parte del documento o referencia anterior y no del formato de reporte de la COA), mientras que la palabra “recuadro” se refiere a una parte de este documento (esta guía) donde hay información, resultados, etc. La palabra “apartado” se usa como sinónimo de “tabla” (para no repetirla tantas veces) o para referirse a una parte del formato de reporte de la COA (por ejemplo, el apartado 1.1 contiene el diagrama de operación y funcionamiento y no es propiamente una tabla de información).

Los ejemplos presentados en esta guía se hicieron pensando en la estimación y/o forma (adecuada) de reportar la información que se necesita para un cierto apartado o tabla de la COA, sin embargo, algunos de ellos aplican para varios apartados o tablas de la COA.

Estas guías están sujetas a modificación por actualización y mejora, por lo cual se podrá completar con otras fuentes de información que el sector industrial pueda proporcionar, sugerir o proponer mediante la revisión y diálogo con la autoridad.

Tabla 3.1. Aprovechamiento o uso de agua

En esta tabla se tiene que incluir cuánta agua se tomó de cada fuente (pozos, red de agua, etc.). Para obtener este dato, por lo general es suficiente con sumar los consumos parciales cuidando las unidades. Se sugiere llevar una hoja de cálculo en donde se pueda registrar adecuadamente el agua que se consume por tipo de fuente, de preferencia en metros cúbicos.

.

Ejemplo 3.1. Registro y cálculo de consumos de agua

Para una empresa del sector, se calcula el consumo de agua partiendo de los pagos de los consumos tomados de la red de suministro, los volúmenes de extracción de agua subterránea y superficial, la siguiente figura resume la información de la empresa.

Período de tiempo	Superficial m3	Subterránea m3	Red m3
enero	1,363		246
febrero	1,556		281
marzo	1,473		285
1er trimestre	4,392	0	812
2do trimestre	3,465	16,721	865
3er trimestre	3,753	13,422	722
4to trimestre	3,442	14,234	852
Totales	15,052.00	44,377.00	4,063.00

Figura 205. Imagen de la hoja de cálculo usada para recopilar la información de consumos de agua del ejemplo de cálculo de éstos. El resultado es la suma en cada caso

Nota: La fila del 1er trimestre es la suma de los consumos por meses, se presenta así porque en algunos casos se tienen notas, facturas, permisos o mediciones de consumos por meses.

Para los datos en litros se hizo la conversión a metros cúbicos (dividir entre 1,000), y el resto fue sumar cada consumo.

Apartado 3.2. Descarga de aguas residuales

Tabla 3.2.1. Descarga a cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales (emisión) y alcantarillado (transferencia)

En la presente, se debe capturar la información que permita identificar en donde se realizan las descargas de agua residual, y en función de esto, definir si se trata de emisiones (cuando se envían a aguas o bienes nacionales) y/o transferencias (cuando se envían al alcantarillado); así como el tipo de tratamiento recibido y la cantidad de agua tratada dentro del establecimiento.

Para calcular las cantidades a reportar, la metodología más usada es la de registrar y sumar los volúmenes de agua tratada a lo largo del tiempo (un periodo anual de actividades), apoyándose en documentos y mediciones sobre las mismas.

Ejemplo 3.2.1. Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua

Partiendo de la información de pago de derechos de descargas de aguas residuales que se emiten (para riego) de una empresa del sector, de las descargas a un cuerpo superficial y del medidor de descargas de aguas residuales que se transfieren (al alcantarillado), se construyó la siguiente hoja de cálculo que se aprecia en la siguiente figura.

Agua para Riego

Trimestre	1ero	2do	3ero	4to	Total anual
Descarga (m^3)	152	201	110	114	577

Agua descargada a un cuerpo superficial de agua

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	130	134	121	98	77	88
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	143	155	67	75	113	131
Tota	1,332					

Agua descargada a las alcantarillas

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	119	101	88	73	64	69
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	77	80	45	65	70	75
Tota	926					

Figura 206. Imagen de la hoja de cálculo usada para el cálculo de los volúmenes de descargas de agua

Los totales corresponden a la suma de las descargas y transferencias de cada

periodo de tiempo, se cuidó que los datos ingresados en la hoja cálculo tuvieran las mismas unidades.

Tabla 3.2.2. Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales

Tabla 3.2.3. Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales

En estas tablas, se tiene que capturar la información que identifica los volúmenes de las descargas y contaminantes presentes en las descargas de agua residual, los cuales se emiten (a aguas o bienes nacionales) o se transfieren (al alcantarillado).

Para obtener el requerimiento de la tabla 3.2.2, el volumen total anual de descargas debe de corresponder a la suma los volúmenes de agua residual, pero sólo de las descargas que se vertieron en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales en un periodo anual de actividades, para ello, los documentos y mediciones sobre las mismas, son la fuente principal de información.

Para poder obtener el volumen de cada descarga, requerido por la tabla 3.2.3 se tienen que estimar básicamente igual que para la tabla 3.2.1. Para poder calcular la emisión o transferencia de contaminantes presentes en el agua, hay que considerar que éstas podrían reportarse en la tabla 5.2 por lo que se debe de hacer la misma consideración que se expuso para la tabla 2.3, misma que se muestra a continuación.

Metodología general 3.2.2. Reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Dada la estructura de la COA es importante saber en donde reportar la información, esta metodología es básicamente la misma que la 2.3, se sugiere revisarla junto con la 5.2 para tener más claridad sobre este importante aspecto del reporte de la COA.

El resto de los algoritmos y ejemplos presentes para esta tabla, apoyan en la elaboración de los cálculos que es necesario hacer antes de evaluar en dónde reportar la información.

Por lo general, en el cálculo de emisiones y transferencia de contaminantes presentes en el agua, se parte de mediciones directas, mismas que en ocasiones reportan valores por debajo del límite de detección (del método analítico de laboratorio), por lo que la SEMARNAT ha establecido criterios al respecto, mostrados a continuación. Posteriormente se muestran los ejemplos y algoritmos de cálculo relacionados con la medición directa, aunque también pueden hacerse por cualquier otra metodología (modelos matemáticos, balance de materia, factores de emisión, etc.) siempre y cuando esté justificado.

Criterios para el reporte de contaminantes en descargas de agua residuales cuando se tienen valores por debajo del límite de detección

Para estimar las emisiones al agua de contaminantes que presentan valores por debajo del límite de detección en los monitoreos realizados, el establecimiento debe usar un juicio razonable sobre la presencia y cantidad de contaminante, basado en la mejor información disponible. Una señal de que la cantidad de químico está por debajo del límite de detección no es equivalente a afirmar que el producto químico no está presente.

Se consideran los siguientes criterios para el reporte de contaminantes en descargas de aguas residuales:

a) Si todos los monitoreos para una sustancia química están por debajo del límite de detección y sin embargo se tiene conocimiento de que el químico está presente, esto es cuando el establecimiento tiene dentro de sus insumos la sustancia de referencia o esta se produce o maneja dentro del proceso, deberá emplearse y reportarse una concentración equivalente a la mitad del límite de detección,
b) Si todos los monitoreos para una sustancia química reportan un valor por debajo del límite de detección del método analítico y no existe ninguna posible fuente de la sustancia química en el proceso, se podrá emplear un valor de cero para el reporte y estimación de las emisiones,
c) Si un establecimiento genera una descarga de agua residual, la cual a su vez proviene de una corriente de alimentación al establecimiento y de acuerdo a los muestreos realizados por un laboratorio acreditado esta alimentación contiene de fondo una concentración de un contaminante. El establecimiento sujeto a reporte de la COA deberá estimar y reportar las emisiones considerando la contribución del contaminante generada por sus operaciones. El establecimiento deberá presentar los resultados de los monitoreos en formato impreso ante la SEMARNAT en conjunto con su COA, así como las memorias de cálculo empleadas en la estimación de las emisiones,
d) Si los monitoreos de una descarga de agua residual cuentan con al menos un valor de concentración por encima del límite de detección para el contaminante a reportar. En el cálculo del valor promedio de la concentración del contaminantes, deberá considerarse para los valores que se reportaron por debajo del límite de detección un valor de concentración equivalente al límite de detección y para los valores por encima del límite de detección deberá emplearse el valor numérico reportado en el monitoreo.

Algoritmo 3.2.3-1. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Dado que las normas en materia de agua piden una serie de parámetros ya incluidos

en la COA, cada empresa tendrá que tomar muestras de sus descargas (transferencias o emisiones), para hacer determinaciones de cada parámetro (que aplique a su caso), ya que la concentración a reportar en la COA debe ser el promedio aritmético de las concentraciones determinadas en el período de reporte. Este algoritmo, corresponde al cálculo de un promedio aritmético común (igual que el usado para el requerimiento de tabla 2.2).

Esta metodología corresponde a un promedio aritmético común.

1. Tomar la información del laboratorio o estudio de aguas residuales de la empresa, para auxiliarse en el cálculo, se puede utilizar una hoja de cálculo simple con los campos adecuados para la tabla 3.2.3

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) solo pide el promedio (no los monitoreos), solo se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, cuidando que la información corresponda al punto reportado y que las unidades sean las mismas

Ejemplo 3.2.3-1a. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 3.2.3 se parte de la información de los estudios de transferencias (para este caso). Supóngase una empresa del sector, cuenta con el siguiente análisis de laboratorio y éste es el adecuado para tomar la información.

Análisis de descargas de aguas

Dirección del laboratorio que las realizó

Nombre de la empresa que contrató al laboratorio para realizar los análisis de sus aguas residuales

Resumen de Resultados

Descarga	A 1	Maximos Permisibles NOM – 002
pH	7,34	DE 5,5 A 10,0
Temperatura (°C)	26,7	40°C
Conductividad (mmhos/cm)	1 223	N.A.
Materia Flotante	Ausencia	Ausente
Sólidos Sedimentables (ml/l)	0,6	7,5
Grasas y Aceites (mg/l)	26,13	75,0
Demanda Bioquimica de Oxígeno (mg/l)	163,47	150,0
Solidos Suspendidos Totales (mg/l)	80	125,0
Arsénico Total (mg/l)	<0,003 7	0,75
Cadmio Total (mg/l)	<0,009	0,75
Cianuro (mg/l)	<0,006	1,5
Cobre Total (mg/l)	0,073 5	15,0
Cromo Hexavalente (mg/l)	<0,031 8	0,75
Mercurio Total (mg/l)	<0,002 4	0,015
Níquel Total (mg/l)	<0,04	6,0
Plomo Total (mg/l)	<0,222	1,5
Zinc Total (mg/l)	0,678 4	9,0

Figura 207. Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales.

En la presente se observa que se determinan las concentraciones de los parámetros pedidos por la NOM-002-SEMARNAT-1996.

La información presente en un estudio como éste, se ha concentrado en una hoja de

cálculo que incluye las operaciones, misma que se muestra en la figura a continuación.

					Monitoreos					
Descarga	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad
A1	NOM-002	pH	5.5 a 10		7.34	7.55	6.81	7.33	7.2575	
A1	NOM-002	Conductividad	NA	mmhos/cm	1223	1211	1145		1193	mmhos/cm
A1	NOM-002	Temp	40	C	26.7	27	26.3		26.666667	C
A1	NOM-002	Materia Flot	Ausente	mg/l	0	0			0	mg/l
A1	NOM-002	Sólidos Sed	7.5	mg/l	0.6	0.2	0.3		0.3666667	mg/l
A1	NOM-002	Grasas y aceites	75	mg/l	26.13	24.8			25.465	mg/l
A1	NOM-002	DBO	150	mg/l	67.55	59.45			63.5	mg/l
A1	NOM-002	SST	125	mg/l	83	87	85		85	mg/l
A1	NOM-002	As total	0.75	mg/l	0.21	0.12	0.15	0.13	0.1525	mg/l

Figura 208. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas

Las operaciones son automáticas, para el caso del As total el promedio corresponde a (0.21+0.12+0.15+0.13)/4=0.1525mg/l.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de magnitud de los estudios reales.

Ejemplo 3.2.3-1b. Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la concentración de cada uno

Una vez que se tienen las concentraciones promedio de cada contaminante o parámetro, se calcula la emisión de esa descarga en particular, para esto es necesario ingresar el volumen de dicha descarga en litros por año, (verificar que este sea correspondiente con el dato ingresado en la tabla 3.2.1) y multiplicarlo por la concentración en mg/L.

Una vez obtenida la emisión por cada descarga, se suman las contribuciones por parámetro o contaminante de todas las descargas para obtener la emisión total anual (al agua) de dicho contaminante.

Tomando la información del ejemplo anterior, la concentración del arsénico fue de 0.1525mg/L, si el flujo de la descarga en el año de reporte fue de 1,332m^3, la emisión de As de esa descarga fue de (0.1525mg/L)(1,332m^3/año)(1000L/m^3)=203,130mg emitidos al agua en el periodo correspondiente. Se hace lo mismo para el resto de los contaminantes.

Ahora supóngase que se tienen otras 2 descargas con volúmenes de 13,500m^3 y 30,000m^3 y con concentraciones promedio de As de 0.1223mg/L y 0.0755mg/L. El cálculo es igual para cada caso, siendo la emisión de cada una de estas descargas de 1,651,050mg/año y 2,265,000mg/año. Por lo tanto, la emisión total al agua de la

empresa es la suma, que corresponde a 4,119,180mg/año. Puesto que se rebasa el umbral de emisión (de 1kg/año) para esta sustancia RETC, la emisión se debe de reportar en la tabla 5.2, en caso contrario se reporta en la tabla 3.2.3.

A través del software de la COA solo se necesita capturar el volumen por descarga y la concentración promedio por cada contaminante. Realizar el cálculo (de la emisión) por otro medio (una hoja de cálculo por ejemplo) es útil en caso de un parámetro RETC (por ejemplo metales y sus compuestos) para poder decidir si se reporta en esta tabla o en la 5.2, de igual forma como se hizo con aquellos contaminantes RETC de la tabla 2.3.

Balance de materiales

En muchas plantas, se puede dar el caso de tomar el agua para enfriar algún equipo y posteriormente, devolverla a la fuente con unos grados más de temperatura y probablemente con una concentración de contaminantes ligeramente diferente a la del agua de entrada, en parte por la adición de contaminantes durante el uso de esta agua y en otra por la disminución del volumen de ésta por alguna causa como pérdidas por evaporación.

Nota: el algoritmo general para realizar balances de materiales es el mismo que el mostrado para la tabla 2.3

Ejemplo 3.2.3-2. Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

En una empresa del sector, se hizo un balance de materiales para determinar, a partir de los análisis de laboratorio del agua de entrada y de salida, la cantidad de contaminantes agregados durante su uso. En la siguiente figura, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con las concentraciones, los flujos y los cálculos ya realizados.

	Entrada		Salida			
	Vol (L/año)	6,345,675	Vol (L/año)	5,711,108		
Contaminante	Conc. mg/L	mg/año	Conc. mg/L	Emi mg/año	Diferencia	Umbral mg
Temp	20.00		28.00		8	
Grasas y aceites	0.000000	0	0.000018	103	103	
As total	0.430000	2,728,640	0.623301	3,559,738	831,097	1,000,000.00
Cd total	0.560000	3,553,578	0.657322	3,754,039	200,461	1,000,000.00
CN total	1.210000	7,678,267	1.387742	7,925,546	247,279	1,000,000.00
Cu total	3.550000	22,527,146	3.959794	22,614,810	87,664	1,000,000.00
Cr hexa	0.000550	3,490	0.000767	4,381	891	1,000,000.00
Hg total	0.000400	2,538	0.000512	2,926	388	1,000,000.00
Ni total	2.790000	17,704,433	3.119963	17,818,443	114,010	1,000,000.00
Pb total	0.880000	5,584,194	0.987217	5,638,100	53,906	1,000,000.00
Zn total	2.340000	14,848,880	2.612371	14,919,533	70,654	1,000,000.00

Figura 209. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para recopilación de información y para el cálculo del balance de materiales contaminantes presentes en el agua

Las mediciones de las concentraciones a la entrada y salida provienen del laboratorio, los flujos de entrada y salida fueron determinados por cálculos de ingeniería que se hacen considerando lo siguiente: conociendo las características del equipo en donde se utilizó el agua de enfriamiento, se calcula la carga térmica transferida al agua y con la diferencia de temperaturas de ésta, se estima el volumen de agua de entrada, para el volumen del agua de salida se estima la cantidad de pérdidas por evaporación.

La estimación de la masa de cada contaminante es la multiplicación de los flujos por las concentraciones. Una vez que se tienen los resultados de la masa a la entrada y la salida, se restan (salida menos entrada) y se determina la cantidad de contaminantes “aportados” por el proceso. Si esta diferencia es mayor al umbral, la información se carga en la tabla 5.2, y no en la tabla 3.2.3, para este caso ningún contaminante se reporta en la tabla 5.2.

Nota 2: Las diferencias que se obtienen pueden deberse a pequeños aportes del proceso pero también al margen de error de los métodos de medición.

Nota 3: En un caso real, el balance tiene que ser tan complejo como se necesite, considerando las unidades, etapas, salidas y entradas propias de una instalación. Este ejemplo supone un uso simple del agua (tal vez una etapa de lavado o agua de enfriamiento de un solo paso).

Nota 4: Supóngase, solo para este ejemplo, que no existen estos mismos contaminantes en emisiones al aire, ni en residuos peligrosos, ni hubo operación anormal (paros, arranques, accidentes) que los generara (si no fuera el caso, entonces se tendrían que sumar al análisis estos datos para determinar en donde se

reportarían, como lo indica la metodología 5.2 y 2.3 de este documento).

Ejemplo 3.2.3-3c. Balance de materia para determinar la aportación del proceso a la emisión al agua de metales pesados y cianuros

Partiendo de los cálculos de los ejemplos 3.2.3-3a y 3.2.3-3b (colocados posteriormente para conservar la estructura de la guía, ver el ejemplo 3.2.3-3a) ahora se tiene que estimar la cantidad de ciertos contaminantes que se generan durante el proceso, como es el caso del Cr, Ni, Cu y cianuros. Otros contaminantes estarán presentes también como DQO, SST, diversos aniones etc. pero para no hacer este ejemplo muy largo, se expondrán los antes mencionados.

Para empezar, la generación de cianuros y Cu proviene principalmente del baño de cobre cianurado, se sabe que se adicionan 30kg/m^3 de CuCN y 40kg/m^3 para preparar la solución de dicho baño. Supóngase que las otras fuentes de Cu y CN no son relevantes para este caso (frecuentemente es así), que la concentración del ion de cobre en el baño principal se mantiene constante por la acción del electrodo de alta pureza de este metal y que el ion CN^- y los iones Cu, a pesar de las posibles reacciones en las que participan, se consumen principalmente por el arrastre (esto no necesariamente es así, para averiguarlo se tiene que detallar el mecanismo de reacción involucrando todas las variables que intervienen en ella). Entonces, para el caso del cianuro el balance es el siguiente:

$$\left(\frac{30kg}{m^3}\left(\frac{26.019}{89.559}\right)+\frac{40kg}{m^3}\left(\frac{26.019}{49.09}\right)\right)\left(\frac{90{,}000m^3}{año}\right)\left(\frac{1}{5{,}000}\right)=539.13\frac{kg}{año}$$

Puesto que el cianuro proviene de dos compuestos, el NaCN y el CuCN se incluye en el cálculo la aportación de cada uno, el CuCN tiene un peso molecular de 89.559 y el CN de 26.019, el cociente de ambos indica la proporción que tiene dicho compuesto de CN que al multiplicar por la cantidad adicionada (por cada m^3) da el aporte de CN del CuCN (suponiendo una disociación completa), se hace lo mismo con el NaCN. Luego al multiplicar por el flujo de agua consumido por la cuba de lavado del cobrado cianurado se obtiene la emisión de CN que se tendría si la solución de enjuague tuviera la misma concentración que la de tratamiento, pero como la concentración de la solución de enjuague es 5000 veces más pequeña que la de la tina de tratamiento (supóngase que la relación de dilución se aplica a todos los componentes de igual forma), entonces se hace la división correspondiente para obtener la emisión máxima teórica de 539.13kg/año de cianuros.

Siguiendo con un procedimiento similar se obtienen los valores correspondientes a los otros componentes, considerando que el níquel total proviene del baño de niquelado y se usan 300kg/m^3 de $NiSO_4.7H_2O$ y 120kg/m^3 de $NiCl_2.6H_2O$ y el cromo total proviene del baño de cromo duro y se usan 350kg/m^3 de H_2CrO_4. Para los cálculos se parte de los volúmenes de agua usados, calculados previamente, de suposiciones similares a las de los cianuros y de una ecuación similar a la anterior.

Se llega al mismo resultado utilizado el volumen de agua de reposición de la cuba principal sin tener que utilizar la relación de dilución. Este cálculo también supone insignificantes la cantidad de agua que pasa por arrastre de un tratamiento a otro y la que se pierde por otras razones (evaporación, la vertida fuera de las cubas, errores de medición de volúmenes, etc. que para fines prácticos, muchas veces son muy pequeños). Los resultados obtenidos son los siguientes:

Emisión de CN: 539.13kg/año
Emisión de Cu: 383.13kg/año
Emisión de Ni: 1,662.51kg/año
Emisión de Cr: 9,994.92kg/año

Estas cantidades de metales, son las que se entregan a la planta de tratamiento de aguas, suponiendo que la cantidad de estos metales y sus compuestos que se quedan en los lodos de tratamiento, incrustados en las cubas y tuberías y que sale del sistema por otras razones (fugas, derrames) es insignificante.

Para dar las concentraciones de los efluentes de proceso, hay que observar cómo es que opera éste. Suponiendo que las corrientes de aguas de desecho de las 5 cubas de enjuague se junten y que el proceso operó de forma uniforme y constante durante todo el tiempo que lo hizo, entonces las concentraciones de la corriente única de desecho se pueden calcular de la forma siguiente. Para el caso del CN, la concentración del efluente de proceso ($[CN]_{EP}$) se calcula así:

$$[\mathrm{CN}]_{\mathrm{EP}} = \left(539.13 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{año}} \Big/ 687{,}729.60 \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{año}} \right) \left(\frac{1000{,}000\mathrm{mg}}{\mathrm{kg}} \right) \left(\frac{\mathrm{m}^3}{1000\mathrm{L}} \right) = 0.784 \frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{L}}$$

Se hace lo mismo con el resto de los contaminantes de interés. Dando los resultados siguientes:

$[CN]_{EP}$=0.784mg/L
$[Cu]_{EP}$=0.557mg/L
$[Ni]_{EP}$= 2.417mg/L
$[Cr]_{EP}$=14.533mg/L (una parte del cromo total será Cr^{+6})

Ahora hay que considerar el efecto de la planta de tratamiento de aguas residuales, que cada vez toman mayor importancia ya que eliminan contaminantes peligrosos como los anteriores y algunas son capaces de recuperar metales para reutilizarlos.

Supóngase que para este ejemplo, la PTAR tiene una capacidad de remover el 99% de los contaminantes antes citados (incluyendo todos los compuestos o formas químicas de cada metal) y de recuperar para reutilización el 90% del agua tratada. Entonces la emisión de cianuros para este caso será:

$$E_{CN} = M_{CN}\left(1 - \frac{99}{100}\right) = \left(539.13\,\frac{kg}{año}\right)(1 - 0.99) = 5.391\,\frac{kg}{año}$$

Se hace lo mismo con los otros contaminantes, obteniendo los siguientes resultados:

Emisión de CN: 5.391kg/año
Emisión de Cu: 3.831kg/año
Emisión de Ni: 16.625kg/año
Emisión de Cr: 99.948kg/año

Puesto que en todos los casos se rebasa el umbral de emisión, estos contaminantes se reportan en la tabla 5.2 de la COA. Si la planta recupera (en combinación con la planta de purificación tal vez) el 90% del agua desechada, entonces el consumo de este recurso es de 68,772.92m^3/año y las nuevas concentraciones de contaminantes son las siguientes. Para el caso del cianuro:

$$[CN]_E = \left(5.3913\,\frac{kg}{año}\Big/ 68{,}772.92\,\frac{m^3}{año}\right)\left(\frac{1000{,}000mg}{kg}\right)\left(\frac{m^3}{1000L}\right) = 0.078\,\frac{mg}{L}$$

Se hace lo mismo para el resto de los contaminantes, dando los siguientes resultados:

$[CN]_{EP}$=0.078mg/L
$[Cu]_{EP}$=0.056mg/L
$[Ni]_{EP}$= 0.242mg/L
$[Cr]_{EP}$=1.453mg/L

No olvidar que el agua consumida es la reposición del agua emitida en descargas, calculada con las suposiciones hechas.

Para poder capturar la información en la COA, es necesario obtener las concentraciones de las descargas. Puesto que el proceso opera uniformemente, entonces estas concentraciones calculadas describen las descargas reales hechas durante el tiempo de operación de la planta. De no ser así se tienen que hacer consideraciones especiales para estimar las descargas reales. Probablemente sea necesario hacer los cálculos de lotes o de cubas individualmente y reportarlas así. En este ejemplo se supuso que la operación era lo suficientemente uniforme (al menos en la operación) para hacerlo más breve.

La cantidad de Cr^{+3} puede variar, supóngase que para este caso es una quinta parte del valor del cromo total, entonces la concentración de este contaminante será de 0.291mg/L.

Ahora para calcular el consumo de insumos y materias primas se necesita el volumen total de la solución preparada para operar. Las cubas de cada baño tienen

un volumen de agua de 57.1725m^3, además, durante el año se prepararon diferentes volúmenes de solución de reposición, con esta información y la cantidad de insumo por m^3 requerido se puede estimar cuanto de cada insumo se utilizó asumiendo que no hubo sustituciones, situaciones especiales, pérdidas o desperdicio de materias primas. El cálculo para el ácido crómico es el siguiente:

$$\mathrm{M_{AcCr}} = \mathrm{Vc_{CrD}Qrep_{CrD}} = 350\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m^3}}(57.1725\mathrm{m^3} + 64\mathrm{m^3})\left(\frac{\mathrm{ton}}{100\mathrm{kg}}\right) = 42.69\frac{\mathrm{ton}}{\mathrm{año}}$$

De ácido crómico puro. La solución crómica también puede hacerse $K_2Cr_2O_7$ (sustancia RETC) con H_2SO_4 según el caso. Se hace lo mismo para los otros insumos (NaOH, CuCN, NaCN, H_2SO_4 etc.) Los resultados de cada insumo usado se registran en la tabla 1.2 y cuando éstos contienen sustancias RETC y se alcanza el umbral de uso, se reportan las sustancias RETC contenidas en la tabla 5.1. (en ella solo se reporta la masa correspondiente al % en peso de la sustancia RETC, prevaleciendo la masa total del insumo en la tabla 1.2).

Nota 1: El dicromato de potasio es una sustancia RETC (cromo y sus compuestos, ver listado de sustancias RETC), cuando se hacen los cálculos se debe de considerar la masa total de este compuesto, no solamente el peso del ion dicromato o el del cromo.

Nota 2: La empresa que realiza este balance para ayudarse a estimar los contaminantes emitidos por su proceso, probablemente también tenga que complementar la estimación total con cálculos similares a los planteados en los ejemplos 3.2.3-3a y 3.2.3-3b y/o 3.2.3-2. Los balances de materiales pueden servir para estimar la emisión de contaminantes que no se miden (o pudieron medir), corroborar los resultados de laboratorio, determinar cuánto aporta cada unidad o actividad a la emisión total, cuanto se forma posteriormente (en algunos casos), para determinar áreas de oportunidad de mejora ambiental, de eficiencia del proceso, de ahorros etc. detectar problemas entre muchas otras aplicaciones muy útiles para una empresa.

Nota 3: Para el reporte del cromo (y sus compuestos) contenido en las descargas de agua de desecho, se reporta solo la masa del elemento cromo (Cr #CAS 7440-47-3)

Cálculos de ingeniería

Éstos son todos aquellos que se hacen, con fundamento en el conocimiento del proceso mismo (empírico y teórico) para hacer una estimación específica, pueden incluir consideraciones y suposiciones muy particulares para el caso (deben estar fundamentadas).

Ejemplo 3.2.3-3a. Determinación del arrastre en una operación de tratamiento superficial electrolítico

Esta serie de ejemplos (3.2.3-3a a 3.2.3-3e) muestran el cálculo de información sobre un proceso de tratamiento de superficies que se pide en la COA a partir de consideraciones de ingeniería del proceso y un balance de materiales. A lo largo de ellos, se han hecho suposiciones para hacer más ágil el ejemplo, suplir información que en un caso real se tiene que conseguir (y muchas veces eso representa más esfuerzo) y/u obtener resultados de cálculos mucho muy complejos que no es posible hacer con la información disponible, pero que el industrial probablemente pueda hacerlos o al menos estimarlos con mejor exactitud y precisión. El orden y colocación de los ejemplos esta puesta de tal manera que se acoplen a las diversas secciones de este documento, (el ejemplo 3.2.3-3c es el primero por ser un balance de materiales, el “b” y “c” aquí, en “cálculos de ingeniería”, el “d” en la sección IV para la tabla 4.1 y 4.2 y el “e” en la sección V para la tabla 5.2) el orden de cálculo lo indica la secuencia de estos ejemplos (3.2.3-3a, b, c, d, e.)

Supóngase que se tiene una operación de tratamiento electrolítico superficial que protege placas planas de metal para una cierta aplicación especial. Sus instalaciones cuentan con los baños siguientes:

- desengrasado (con detergentes),
- Decapado con H_2SO_4,
- Cobreado cianurado electrolítico,
- Niquelado electrolítico,
- Cromado duro (electrolítico),
- Mas los correspondientes baños o cubas de enjuague.

El cálculo del consumo de agua, se puede hacer de muchas formas, una de ellas precisa de conocer el arrastre en sus operaciones. Este fenómeno es muy complejo de evaluar mediante la descripción matemática de las variables que interfieren, por lo que la estimación se hizo de manera empírica siguiendo el siguiente algoritmo.

1. Se determina el volumen de la cuba principal (no la de enjuague)
2. Al inicio de la jornada laboral, se toma una muestra de la solución, previa agitación para homogeneizarla y se lleva al laboratorio para determinar la concentración de un parámetro cuyo cambio se debe casi exclusivamente por el arrastre de líquido. (Co)
3. Esperar a que la jornada laboral termine (por lo regular no se adicionan nuevos reactivos o agua de repuesto a la cuba principal mientras opera en la jornada diaria)
4. Añadir agua destilada (o desionizada) hasta reponer el volumen el volumen original
5. Se toma una muestra de la solución (Cf), previa agitación para homogeneizarla y se lleva al laboratorio para determinar la concentración del mismo parámetro.
6. Calcular el volumen de líquido arrastrado durante la operación de la jornada

Para este ejemplo se empezó la determinación del arrastre en el baño de cromo duro. Supóngase que la cuba tiene las siguientes dimensiones 5.25m de alto, 3.3m de largo y 3.3m de ancho, lo que da un volumen de 57.125m^3 o 57,125 litros.

Posteriormente se siguen los pasos 2, 3 y 4 del algoritmo anterior. Para esta clase de baño, la concentración de sulfatos varia principalmente por el arrastre, por lo que se registran los dados de concentración de esta especie. Para este caso se tiene una Co de 5,000mg/L y una Cf de 4,981.59mg/L. El cálculo del arrastre se hace como sigue:

$$q = \frac{2V(C_o - C_r)}{C_o + C_r} = \frac{2(57{,}125l)\left(5{,}000\frac{mg}{l} - 4{,}981.59\frac{mg}{l}\right)}{5{,}000\frac{mg}{L} + 4{,}981.59\frac{mg}{L}} = 215.95l$$

Supóngase que se trataron durante la jornada 1,200m^2 de superficie, entonces el arrastre por metro cuadrado es de 0.1800l/m^2. Con este dato se puede estimar el consumo de agua por parte de la empresa. Los arrastres de los otros baños se estiman de forma similar.

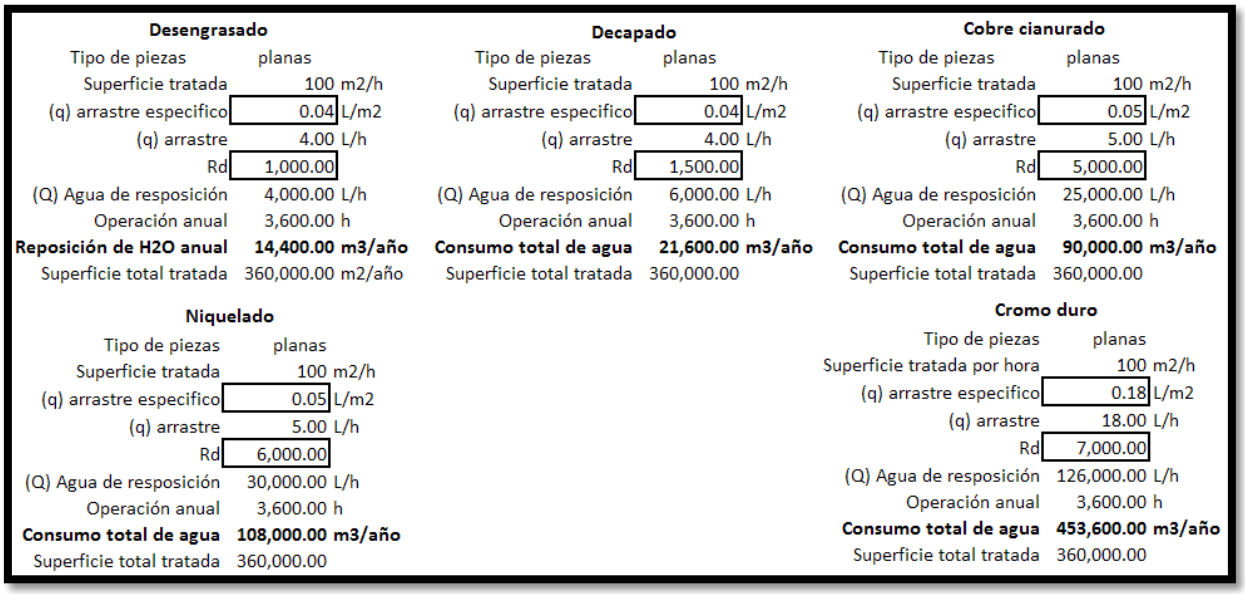
Nota 1: De ser posible, se puede hacer este ejercicio varias veces para obtener una serie de valores y de ellos, obtener un representativo, usualmente por promedio aritmético. Para este ejemplo supóngase que el valor obtenido es lo suficientemente confiable para tomarlo como referencia.

Nota 2. Esta forma de estimar el arrastre no incluye la estimación ni efectos de la evaporación del agua, ni el arrastre del baño de enjuague a la siguiente cuba de tratamiento ni el agua que sale de las cubas por manejo ni la generación de neblinas, ni la aportación de agua de sales hidratadas usadas (como el $NiCl_2.6H_2O$), ni el agua que llega con los ácidos usados (muy poca pues son concentrados generalmente) ni otros detalles que suceden ya que dependen de muchos factores que son difíciles de evaluar de forma práctica en un proceso real. Sin embargo, en la práctica parece ser apropiada si se opera adecuadamente, tanto que está sugerida en la siguiente referencia (MMAMRM, 2009).

Nota 3: También se puede estimar el arrastre de forma práctica mediante la medición de la conductividad de la solución con una técnica parecida.

Ejemplo 3.2.3-3b. Balance de materiales de una operación de tratamiento superficial electrolítico

Ya que se tiene la estimación del agua de arrastre y las razones de dilución necesarias para tener la calidad del tratamiento requerida por el cliente (supuestas solo para este ejemplo). Se determina el consumo de agua necesario para mantener estas condiciones. La información usada y el resultado del cálculo se muestran en la siguiente figura. 3.41ton corresponden al agua contenida en sales hidratadas adicionadas, 3.22ton de estos materiales se perdieron como emisiones a la atmosfera.



Desengrasado

Tipo de piezas	planas	
Superficie tratada	100	m2/h
(q) arrastre especifico	0.04	L/m2
(q) arrastre	4.00	L/h
Rd	1,000.00	
(Q) Agua de resposición	4,000.00	L/h
Operación anual	3,600.00	h
Reposición de H2O anual	**14,400.00**	**m3/año**
Superficie total tratada	360,000.00	m2/año

Decapado

Tipo de piezas	planas	
Superficie tratada	100	m2/h
(q) arrastre especifico	0.04	L/m2
(q) arrastre	4.00	L/h
Rd	1,500.00	
(Q) Agua de resposición	6,000.00	L/h
Operación anual	3,600.00	h
Consumo total de agua	**21,600.00**	**m3/año**
Superficie total tratada	360,000.00	

Cobre cianurado

Tipo de piezas	planas	
Superficie tratada	100	m2/h
(q) arrastre especifico	0.05	L/m2
(q) arrastre	5.00	L/h
Rd	5,000.00	
(Q) Agua de resposición	25,000.00	L/h
Operación anual	3,600.00	h
Consumo total de agua	**90,000.00**	**m3/año**
Superficie total tratada	360,000.00	

Niquelado

Tipo de piezas	planas	
Superficie tratada	100	m2/h
(q) arrastre especifico	0.05	L/m2
(q) arrastre	5.00	L/h
Rd	6,000.00	
(Q) Agua de resposición	30,000.00	L/h
Operación anual	3,600.00	h
Consumo total de agua	**108,000.00**	**m3/año**
Superficie total tratada	360,000.00	

Cromo duro

Tipo de piezas	planas	
Superficie tratada por hora	100	m2/h
(q) arrastre especifico	0.18	L/m2
(q) arrastre	18.00	L/h
Rd	7,000.00	
(Q) Agua de resposición	126,000.00	L/h
Operación anual	3,600.00	h
Consumo total de agua	**453,600.00**	**m3/año**
Superficie total tratada	360,000.00	

Figura 210. Imagen de la hoja de cálculo usada para estimar el volumen de agua requerido para mantener las condiciones de operación necesarias para las diversas cubas de enjuague de la secuencia de tratamientos electrolíticos

La estimación fue realizada en una hoja de cálculo. Las operaciones para el consumo de agua en el baño de lavado del cromo duro son las siguientes:

Se trataron 100m^2/h en la operación, considerando que el arrastre específico por área tratada es de 0.18L/m^2 entonces se arrastraron 18L/h. si la relación de dilución necesaria es de 7,000, entonces el agua de reposición que se tiene que agregar a la cuba de lavado se calcula como el arrastre por la relación de dilución, o sea (18L/m2)(7000) dando un valor de 126,000L/h. Si se operó 3600h en el año, el volumen de agua gastado (y por ende generado como desecho líquido) es de (126,000L/h)(3,600h/año) dando un total de 453,600,000L/año que equivalen a 453,600m^3/año. Se hace lo mismo con el resto de las cubas.

Si se suma el agua utilizada en todas las cubas de enjuague, mostradas en la figura anterior, se tiene un consumo total anual de 687,600m^3/año. Adicionalmente se puede calcular la cantidad de agua perdida en las cubas principales usando el arrastre también. Para la cuba de cromo duro se tratan 3,600m^2/año y se pierden 0.18L/m^2, lo que da una pérdida de da 64.9m^3/año. Si se hace la misma operación con el resto de las cubas principales y se suma, se obtiene un consumo de 129.60m^3/año que es un volumen muy pequeño comparado con el usado en el enjuague.

Nota 1. Estos procesos muchas veces necesitan agua destilada o incluso desionizada para evitar que los componentes que trae el agua de red o de alguna otra fuente interfieran con el proceso.

Nota 2: Algunas empresas que hacen estos tratamientos cuentan con plantas tratadoras y purificadoras que recuperan una buena parte del agua que usan para reutilizarla, lo que disminuye el consumo total.

Registro de la generación, manejo y transferencia de residuos peligrosos

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se reportan los Residuos Peligrosos Generados, su almacenamiento y manejo. Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Conocer cuáles son los residuos peligrosos que genera el establecimiento,
- Conocer la lista de residuos peligrosos registrados ante la SEMARNAT,
- Determinar si durante el año de reporte, se generaron nuevos residuos peligrosos,
- Calcular la cantidad de residuos generados y almacenados durante el año de reporte (bitácora del almacén temporal de residuos peligrosos),
- Calcular la transferencia de residuos peligrosos durante el año de reporte (manifiestos de entrega, transporte y recepción de residuos peligrosos),
- Conocer el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento,
- Para el caso de las empresas que utilizan los servicios de centros de acopio, conocer el nombre del segundo transportista (quien lleva los residuos del centro de acopio al destino final) y el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento.

Para la correcta elaboración de esta sección, es importante recordar que existen varias tablas presentes en el instructivo para la elaboración de la COA (en el programa de reporte se activan al seleccionar la identificación o clave del residuo en la sección IV de la COA), con información de diferentes Normas Oficiales Mexicanas que clasifican las diferentes categorías de residuos peligrosos, como se puede ver en el siguiente recuadro:

Recuadro 113. Catálogo de claves del Instructivo para la elaboración de la COA

Tabla	Contenido de la tabla o listado	
4.5	Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Residuos Peligrosos y Suelos Contaminados.	
4.9a	Clasificación de Residuos Peligrosos NOM-052-SEMARNAT-2005	
	Listado 1	Clasificación de residuos peligrosos por fuente específica
	Listado 2	Clasificación de residuos peligrosos por fuente no específica
	Listado 3	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos agudos)
	Listado 4	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos crónicos)
	Listado 5	Clasificación por tipo de residuos, sujetos a condiciones particulares de manejo
4.9b	Residuos peligrosos y productos usados, caducos, retirados del comercio o de desecho, sujetos a planes de manejo	
4.9c	Clave del tipo genérico para la identificación del residuo peligroso	
4.10	Procesos típicos de reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final de residuos	
4.11	Clave y clasificación de suelos a tratar	

Tabla	Contenido de la tabla o listado
4.12	Clave y clasificación de los procesos de tratamiento de suelos contaminados

Además, la principal fuente de información son los documentos tramitados en materia de residuos peligrosos y/o sitios contaminados que se muestran en el siguiente recuadro:

Recuadro F. Información requerida para reportar la Sección IV de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 4.1 Registro de generación y transferencia de Residuos Peligrosos	
Información que se solicita: nombre y número de registro como generador, identificación del residuo, generación anual del residuo, área de generación, modalidad de manejo, plan de manejo, número de autorización o actividades de las condiciones particulares de manejo, transferencia de residuos peligrosos generados	
Documentos de soporte y referencias: registro como generador de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-017-A/B), NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos, bitácoras de residuos peligrosos y sitios contaminados (SEMARNAT-07-027-A/C/D) y manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032)	
• Reportan las cantidades de generación y transferencia de residuos en unidades diferentes a las de masa • Incoherencia en la trazabilidad de los residuos generados: si se transfirieron, están almacenados o se manejaron dentro del establecimiento • Las empresas transportistas o de destino final no cuentan con autorización de la SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes	**Figura 206** Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos. **Estimación** de la masa del residuo mediante el pesado directo, por promedios, por volumen **Ejemplo 4.1-1** Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa química generadora de residuos **Ejemplo 4.1-2 (3.2.3-3d)** Estimación del volumen de residuos mediante un balance de materiales
Tabla 4.2 almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento	
Información que se solicita: número de almacén, tipo de almacenamiento, características del almacén, residuos peligrosos almacenados, tiempo máximo de almacenamiento	
Documentos de soporte y referencias: bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), características físicas de la instalación para el almacenamiento de residuos peligrosos. Cuando aplique: Oficio de prórroga para el almacenamiento de residuos peligrosos	
El periodo de almacenamiento es mayor a 3 meses y no existe documento oficial de prórroga de almacenamiento	**Ejemplo 4.2-1** Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días
Tabla 4.3 manejo de residuos peligrosos	
Información que se solicita: actividad que realiza el establecimiento, número de identificación de la empresa generadora de residuos peligrosos, identificación del residuos, nombre y número de la autorización del transportista, modalidad de manejo, total manejado, nombre y No. de autorización de la empresa de destino final	
Documentos de soporte y referencias: Manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de residuos vigentes	
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de	**Figura 211** Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	**Consideraciones especiales** para el llenado de la tabla 4.3
Tabla 4.4 Informe de atención a recomendaciones realizada a Planes de Manejo de Residuos Peligrosos	
Información que se solicita: recomendaciones, metas, indicadores, avance de metas, atención a las recomendaciones, justificación de acciones diferentes a las recomendaciones	
Documentos de soporte y referencias: plan de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-024-A/B/C/D), recomendaciones del plan de manejo, programa o acciones de cumplimiento de las recomendaciones	
• Hay omisión del seguimiento a las recomendaciones del plan de manejo • No se realizan las aclaraciones cuando no se da cumplimiento a las recomendaciones respectivas	
Tabla 4.5 Tratamiento de suelos contaminados	
Información que se solicita: número de identificación de la empresa prestadora de servicio, ubicación del sitio contaminado y modalidad del tratamiento, clave del suelo a tratar, tipo de tratamiento, total de tratamiento, nombre y número de autorización del transportista, nombre y número de autorización del destino final	
Documentos de soporte y referencias: manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de suelos contaminados y materiales semejantes a suelos contaminados vigentes	
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

En esta parte del documento se plantean (a manera de sugerencia) varias formas de procesar la información para llenar adecuadamente la sección IV de la COA, con el fin de facilitar el reporte adecuado de la COA y así contar con información confiable.

Las compañías, datos y cantidades presentes en los ejemplos de este documento, fueron determinadas de forma arbitraria basándose en la información encontrada en la literatura al respecto, buscando solamente crear un escenario adecuado para explicar claramente alguna metodología, algoritmo y/o aspecto útil para la recopilación de información, estimación de emisiones y/o forma de hacer el reporte (donde reportar cada cosa en el programa de la COA). Cada sitio debe asegurarse de utilizar la información más adecuada ya éste es el responsable de las estimaciones que haga y lo que reporta. Si llegara a haber algún parecido de una empresa o instalación (ficticia) usada en un ejemplo con alguna real, es solamente por el uso de literatura sobre procesos y efectos ambientales que existe sobre las

actividades realizadas en el sector industrial y no pretende acusar o dañar a ninguna empresa, planta o sitio de trabajo. Esta guía solo pretende ayudar a elaborar un buen reporte de la COA y a corregir los errores detectados en la misma para así, tener información confiable que permita tomar las mejores decisiones en beneficio de todos.

Para hacer más clara la interpretación de esta parte de la guía, en la redacción, se considera que la palabra “tabla” se refiere a una parte del formato de reporte de la COA (como la “tabla 2.3”, la “tabla 5.2” etc.) donde se debe de cargar cierta información a menos que se especifique otra cosa (por ejemplo, la “tabla 2.6 del protocolo de fugas de las USEPA” es una parte del documento o referencia anterior y no del formato de reporte de la COA), mientras que la palabra “recuadro” se refiere a una parte de este documento (esta guía) donde hay información, resultados, etc. La palabra “apartado” se usa como sinónimo de “tabla” (para no repetirla tantas veces) o para referirse a una parte del formato de reporte de la COA (por ejemplo, el apartado 1.1 contiene el diagrama de operación y funcionamiento y no es propiamente una tabla de información)

Los ejemplos presentados en esta guía se hicieron pensando en la estimación y/o forma (adecuada) de reportar la información que se necesita para un cierto apartado o tabla de la COA, sin embargo, algunos de ellos aplican para varios apartados o tablas de la COA.

Estas guías están sujetas a modificación por actualización y mejora, por lo cual se podrá completar con otras fuentes de información que el sector industrial pueda proporcionar, sugerir o proponer mediante la revisión y diálogo con la autoridad.

Tabla 4.1. Registro de generación de residuos peligrosos

En esta tabla se captura la información referente a los residuos peligrosos generados en la empresa, ésta deberá de contratar a terceros autorizados por la SEMARNAT para manejarlos o transferirlos a otra empresa que los utilice como insumos dentro de un plan de manejo.

Las empresas generadoras que manejen sus RPs dentro de su establecimiento reportan la generación en la 4.1 y el manejo en la 4.3 solo cuando el manejo incluya reciclaje y/o tratamiento, éstas no tienen número de autorización sino el número de oficio, mismo que se captura en la parte superior de la tabla 4.3, (no en la columna que se observa a la derecha).

Cuando la empresa que maneja los residuos es parte de la misma empresa o consorcio pero está dada de alta con otra razón social, entonces, cada una reporta una COA, la empresa generadora reporta la tabla 4.1 y la tratadora la 4.1 y la 4.3.

Para el caso de las empresas tratadoras, en esta tabla deben de reportar los residuos que generen las actividades que éstas realicen, como pueden ser aquellos derivados del mantenimiento de sus instalaciones, los generados por sus procesos de tratamiento etc.

Para la estimación de las cantidades a reportar existen varias metodologías, generalmente las utilizadas son muy simples (pesado directo del RP, promedios de contenedores), aunque en estricto sentido se puede usar cualquiera (factores de emisión, balances de materiales, datos históricos, modelos matemáticos etc.), a continuación se presentan metodologías para los casos más comunes.

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.1 de la COA (de ser necesario) como la mostrada en la siguiente figura:

	Transferencia de los residuos		ID del residuo										Generación				
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo
IQUIMINTMEX	29-Ene-09	23-May-09	E10/25				X				X			5,267	kg	CM	TF7	NA
IQUIMINTMEX	05-Feb-09	01-Ago-09	E10/25				X				X			5,453	kg	CM	TF7	NA
IQUIMINTMEX	20-Mar-09	22-Jul-09	E10/25				X				X			3,876	kg	CM	TF7	NA
IQUIMINTMEX	15-Abr-09	05-Sep-09	E10/25				X				X			3,799	kg	CM	TF7	NA
IQUIMINTMEX	22-Jun-09	03-Nov-09	E10/25				X				X			2,349	kg	CM	TF7	NA
IQUIMINTMEX	30-Ago-09	10-Ene-10	E10/25				X				X			2,822	kg	CM	TF7	NA

Figura 211. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos. Nota: La empresa “IQUIMINTMEX” servirá en los ejemplos de esta sección

Si se tienen varios lotes del mismo residuo, se puede hacer que la hoja de cálculo que los sume y/o haga las conversiones de unidades necesarias para que se tengan las cantidades totales listas para ingresarse al formato de la COA.

Estimación de la masa del residuo mediante el pesado directo

Se dan casos, en los que la empresa que maneja los residuos peligrosos, necesita del peso de éstos (muchas veces incluido el peso del contenedor) por lo que la empresa generadora o ambas realizan el pesado de todos los contenedores (tambos de 200 litros de capacidad por ejemplo), para este caso, solo es necesario consultar los certificados y documentos donde se registre esta información.

Estimación por promedios

Si se tienen varias unidades o contenedores de residuos peligrosos y no se pueden pesar todas las unidades, se toma una muestra representativa del total y se pesa

cada uno de los contenedores, la suma total se divide entre el número de contenedores y el resultado se multiplica por el total de contenedores.

Estimación por volumen (para líquidos)

Si se conoce la densidad del residuo (por ejemplo, aceite hidráulico) y el volumen del contenedor, se calcula la masa multiplicando estas dos cantidades, adicionalmente se puede conocer el peso del contenedor vacio el que debe de sumarse, una vez conocido el peso estimado de cada contenedor, se multiplica por el número de contenedores para obtener la masa total del residuo.

⚠ Para registrar la modalidad de manejo, se deben de tener en cuenta los siguientes términos con la finalidad de evitar confusiones:

Disposición final es la acción de depositar o confinar permanentemente los residuos en sitios e instalaciones, cuyas características permitan prevenir su liberación al ambiente y las consecuentes afectaciones a la salud de la población y a los ecosistemas y sus elementos. La disposición final de residuos peligrosos puede realizarse en confinamiento controlado y/o confinamiento en formaciones geológicamente estables.

Por otra parte el reciclaje es la transformación de los residuos, a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico, evitando así su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas sin perjuicio para la salud, los ecosistemas o sus elementos; mientras que co-procesamiento es la integración ambientalmente segura de los residuos generados por una industria o fuente conocida, como insumo a otro proceso productivo.

Tabla 4.1. Registro de transferencia de residuos peligrosos

En esta segunda parte de la tabla 4.1 se debe de identificar claramente qué cantidad y tipo de residuos se generaron en qué año y la cantidad de éstos que salieron en el año de reporte, para hacerlo se tiene que hacer un balance de materiales apoyándose en las fechas de entrada y salida de residuos peligrosos. No olvidar que aquí se anotan los residuos transferidos que se generaron dentro de la instalación.

A continuación se presenta un ejemplo del balance mencionado, Puesto que éste es igual tanto para empresas generadoras, generadoras que tratan sus propios residuos y tratadoras (o prestadoras de servicios de manejo) que tratan o transfieren residuos que ellas mismas generan, el ejemplo presente es útil y sirve de contexto al resto de los de esta sección.

Ejemplo 4.1-1. Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa química generadora de residuos

En la siguiente figura se resume la información colectada del almacén de residuos peligrosos de RPs generados en la instalación de la empresa generadora (en este caso, la compañía denominada “industrias Químicas Integradas de México” o “IQUIMINTMEX” que es hipotética), así como el balance por año de entradas y salidas (parte de abajo) de la misma.

	Transferencia de los residuos		ID del residuo										Generación					
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo	# Alm
IQUIMINTMEX	29-Ene-09	23-May-09	E10/25				X				X			5,267	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	05-Feb-09	01-Ago-09	E10/25				X				X			5,453	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	20-Mar-09	22-Jul-09	E10/25				X				X			3,876	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	15-Abr-09	05-Sep-09	E10/25				X				X			3,799	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	22-Jun-09	03-Nov-09	E10/25				X				X			2,349	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	30-Ago-09	10-Ene-10	E10/25				X				X			2,822	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	08-Sep-09	13-Feb-10	E10/25				X				X			4,098	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	27-Oct-09	02-Abr-10	E10/25				X				X			5,891	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	11-Dic-09	29-May-10	E10/25				X				X			4,889	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	05-Ene-10	03-Jul-10	E10/25				X				X			5,236	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	12-Feb-10	03-Dic-10	E10/25				X				X			5,679	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	12-Feb-10	31-Dic-10	E10/25				X				X			5,367	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	05-May-10	31-Dic-10	E10/25				X				X			5,278	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	07-Ago-10		E10/25				X				X			8,975	kg	CM	TF7	NA	1

TOTALES	Transferencia de los residuos		ID del residuo										Generación					
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo	# Alm
IQUIMINTMEX	2009	2009	E10/25				X				X			20,744	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	2009	2010	E10/25				X				X			17,700	kg	CM	TF7	NA	1
IQUIMINTMEX	2010	2010	E10/25				X				X			21,560	kg	CM	TF7	NA	1

Figura 212. Imagen de la hoja de cálculo con información y cálculos sobre la generación y transferencia de residuos de la empresa IQUIMINTMEX usada como ejemplo

En la parte de arriba se observan las entradas y salidas de un tipo de residuo peligroso, que para este caso son condensados orgánicos de la columna de recuperación de solventes en la producción de diisocianato de tolueno vía fosgenación de la toluendiamina de la empresa IQUIMINTMEX, con la fecha correspondiente.

Para calcular el balance por año, se suman todos aquellos residuos que sean compatibles con el criterio de fechas (la hoja lo hace automáticamente en este caso), por ejemplo, para los residuos generados en el 2009 y transferidos ese mismo año solo se toman en cuenta los 5 primeros valores (obsérvese las fechas), es decir 5,2676+5,453+3,876+3,799+2,349 = 20,744kg, se hace lo mismo con los dos casos siguientes.

Si el año de reporte es el 2010, entonces de esta base de datos se toman para la COA los residuos transferidos en 2010 que se generaron en 2009 (17,700kg) y los residuos generados en 2010 que se transfirieron en 2010 (21,560kg).

El último lote de residuos no tiene fecha de salida porque todavía no salen del almacén, mismo que al ser transferido (en el 2011) se verá reflejado al reportar ese año en el 2012.

Nota: Al tener más de 6 meses en el almacén de RP, se debe contar con un permiso de la SEMARNAT para fines de este ejemplo.

Nótese como es que dos entradas de RPs tienen la misma fecha de entrada pero diferente fecha de salida, esto es porque un lote entró en la fecha 12-feb-10 pero solo una parte de éste salió el 3-dic-10 mientras que otra se quedó en el almacén.

La información de los transportistas, centros de acopio y empresa tratadora también se han incluido para este ejemplo, en la figura siguiente se muestran las celdas de la hoja de cálculo usada que contienen esta información.

	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
IQUIMINTMEX	29-Ene-09	23-May-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	05-Feb-09	01-Ago-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	20-Mar-09	22-Jul-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	15-Abr-09	05-Sep-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	22-Jun-09	03-Nov-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	30-Ago-09	10-Ene-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	08-Sep-09	13-Feb-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	27-Oct-09	02-Abr-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	11-Dic-09	29-May-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	05-Ene-10	03-Jul-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	12-Feb-10	03-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	12-Feb-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	05-May-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	07-Ago-10					
TOTALES	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
IQUIMINTMEX	2009	2009	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	2009	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
IQUIMINTMEX	2010	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México

Figura 213. Imagen de la hoja de cálculo con la información de los transportistas, centro de acopio y empresa tratadora contratada por la empresa generadora de residuos IQUIMINTMEX usada para estos ejemplos

Como se ve en el ejemplo, la empresa tratadora, contratada por “IQUIMINTMEX” para hacer el tratamiento de sus residuos es “TREPESA de México” la cual tiene que hacer consideraciones adicionales para reportar la generación de RPs y sus transferencias, estos aspectos se pueden ver en la guía RPs.

Ejemplo 4.1-2. (3.2.3-3d) Estimación del volumen de residuos mediante un balance de materiales

Continuando con el balance de materiales de la empresa de tratamientos de superficie electrolíticos (ver ejemplo 3.2.3-3c). Supóngase que la cantidad total de

insumos consumidos dan un total de 110.47ton en el año de reporte. De esta cantidad de materia, se emitieron en descargas líquidas 0.126ton de los contaminantes seleccionados. (CN, Cu, Ni, Cr) como previamente se ha calculado. 4.3ton de otros materiales, se adicionaron 39g/m^3 en el agua de desecho del proceso (no de la PTAR) de contaminantes diversos y se recuperaron 9.03ton de materiales útiles (metales pesados, ver ejemplo 3.2.3-e). Haciendo el balance anterior se estima que se generaron 116.55ton en el año de reporte.

Esta cantidad se reporta en la sección 4.1 y el almacenamiento en la sección 4.2 (si es que es el caso). Puesto que el residuo contiene metales pesados y cianuros, la cantidad contenida de ellos en este residuo se reporta también en la sección 5.2 de la COA (aunque las cantidades estén duplicadas, en el caso de residuos, la masa de las sustancias RETC reportadas se incluye en ambas por motivos administrativos del manejo de información en la SEMARNAT).

Nota: La cantidad de contaminantes emitidos en las descargas líquidas, emitidos a la atmósfera y recuperados se supusieron para el presente ejemplo ya que el cálculo de éstos implica conocer con mucho detalle la química del proceso y la de la PTAR (equilibrios fisicoquímicos que generen especies gaseosas, reacciones químicas, formación de precipitados, condiciones de operación, etc.). La cantidad de materia añadida depende en buena medida de las condiciones iniciales de las piezas a proteger y de una forma más sutil de las aportaciones del material a proteger, de los tubos y cubas del proceso, de contaminantes presentes en el agua usada (son mínimos por los requerimientos de pureza), de los contaminantes presentes en los insumos y materias primas usadas (también mínimos) entre otros factores.

Tabla 4.2. Almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento

En esta parte se captura la información de las características del almacén (o almacenes) de residuos peligrosos de la empresa, apoyándose en los documentos adecuados o consultando al departamento o personal adecuado.

En la parte correspondiente al inventario de residuos se debe de reportar la cantidad máxima de cada residuo, generado en la instalación, que hubo en el año de reporte, sin incluir a aquellos que se recibieron de otros generadores (de ser el caso), así como el tiempo máximo que algún lote de cada residuo estuvo en el almacén.

El almacén físico puede ser el mismo para los RPs generados por la empresa que para aquellos generados por otras, dependiendo de criterios técnicos y logísticos, aunque el trámite para un almacén que guarde RPs de terceros es diferente al necesario solo para guardar RPs generados en la propia instalación. Esto con fundamento en el Artículo 80 de la Ley General de Prevención y Gestión Integral de Residuos y el Artículo 82 de su reglamento.

Ejemplo 4.2-1. Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días

Lo primero es capturar la información que se pide para detallar las características de cada almacén temporal de RPs que se tenga en la instalación, para ello se puede utilizar una hoja de cálculo, en la siguiente figura se ve parte de una, utilizada como base de datos y para hacer cálculos necesarios de este ejemplo.

		ID del residuo		TIPO		Caract del almacén		
Nombre y #Reg generador	días	Clave del residuo	# Alm	BT	I	Loc	VEN	ILM
IQUIMINTMEX	115	E10/25	1		X	LA	VN	IN
IQUIMINTMEX	178	E10/25	1		X	LA	VN	IN
IQUIMINTMEX	125	E10/25	1		X	LA	VN	IN
IQUIMINTMEX	144	E10/25	1		X	LA	VN	IN

Figura 214. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa generadora de residuos IQUIMINTMEX usada para estos ejemplos. Parte de identificación del residuo y las características del almacén

Posteriormente hay que ingresar la información sobre los lotes que cada almacén guarda, el programa de reporte de la COA lo despliega en otra pantalla al hacer click en el rectángulo de RPs almacenados (columna siguiente a la derecha de ILM) en la siguiente figura se muestra otro fragmento de la hoja de cálculo usada como base de datos, bitácora y para hacer los cálculos necesarios.

Indentificación del generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida o	Días en el almacén	Oficio de prórroga	ID del residuo	Masa total del RP	U	Forma de almacenamiento
IQUIMINTMEX	23-Jun-09	07-Jul-09	15		L6	400	kg	CM
IQUIMINTMEX	05-May-09	06-May-09	2		E10/25	20	kg	CM

Figura 215. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa generadora de residuos IQUIMINTMEX usada para estos ejemplos. Parte de la estimación de estancia en días en el almacén de RPs, masa del residuo y detalles de la forma de almacenamiento

En la figura anterior, la identificación del generador que se ve es solo para resaltar, que solo se reporta en esta tabla (la 4.2 de la COA) aquellos residuos producidos por el establecimiento, las fechas de entrada y salida son para hacer el cálculo de los días en el almacén temporal, el oficio de prórroga es en caso de que el residuo tenga más de 6 meses almacenado (debe de incluir una fecha de prórroga), la identificación del residuo va de acuerdo a sus características y finalmente el volumen o masa que forma dicho residuo.

La información requerida en la tabla 4.2, constituye un complemento a la ingresada en la 4.1, por lo que se pueden obtener de una misma base de datos, de existir varios lotes iguales del mismo residuo, se pueden sumar previamente, tal y como se hizo en el ejemplo 4.1-1 para reportar aquí los residuos agrupados por tipo, para tal caso, el tiempo en el almacén será el del lote que duró más días en éste.

Para el reporte de la COA se pide que todo lo referente al manejo de RPs de terceros (empresas tratadoras, prestadoras de ese servicio) se incluya en la tabla 4.3, si una empresa trata sus propios RPs (generadora o tratadora) la generación va en la tabla 4.1 y en la 4.2 lo referente al almacén y el manejo del residuo en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Manejo de residuos peligrosos

Esta tabla la reportan empresas que manejan residuos peligrosos, ya sean tratadoras de RPs de terceros (la gran mayoría) o generadoras que manejan sus propios residuos o tratadoras que generan residuos a partir de sus procesos que son manejados (tratados, reciclados, etc.) por ella misma.

La forma de llenarla es muy similar a la de la tabla 4.1 pero identificando a la empresa que los generó, en la mayoría de los casos de los RPs reportados aquí, la empresa tratadora los recibe al prestar (a terceros) los servicios de recolección, transporte, acopio y/o manejo (coproceso, tratamiento, reciclado, reutilización, incineración, disposición final).

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.3 de la COA (de ser necesario) como la siguiente:

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. Del transportista 3	Nombre de la instalación receptora	Modalidad de manejo	Clave del metodo de	ID del residuo	Masa total del RP	U	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt8	Disp final		RP7/55	10	ton				X	X					
TREPESA de México pt1	QUIMITEC SA de SL	Transportes AB	no aplica	no aplica	Red química	TQ5	LR1	9.71E+06	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Pinturas INT	No aplica	no aplica	no aplica	Recuperación	TF7	S1, S2	22,567	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle	No aplica	no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle		no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		no aplica	no aplica	Incineración	TTT1	RP4/20	394	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt6	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,267	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,876	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,453	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,799	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	2,349	kg								X		

Figura 216. Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros

En hoja de cálculo utilizada (figura anterior), que es parte de una base de datos (al menos para este ejemplo), está toda la información necesaria para cargar la tabla 4.3 correspondiente en el programa de reporte de la COA y algunos campos extra que también son de utilidad.

El transportista 2 es aquel que lleva los RPs a la empresa tratadora, el transportista 3 es aquel que, de existir, los lleva de la empresa tratadora a otra similar (por ejemplo

por falla de la primera), la instalación receptora es aquella que recibe los RPs de la primera (la instalación receptora que a su vez los transfiere).

Otro detalle de la presente hoja de cálculo es que como también tiene información útil para reportar las tablas 4.1, 4.2, 5.4.2 y 5.5 por eso, algunas filas corresponden al mismo residuo, pero a diferente sustancia RETC contenida en él.

Consideraciones especiales para el llenado de la tabla 4.3

Puesto que ésta tiene algunos detalles que son importantes para una adecuada comunicación entre el tratador y la autoridad, en este caso la SEMARNAT, se detallan aquí algunos aspectos importantes de la captura de la información, para lo cual se utilizará la siguiente figura con una imagen de la tabla 4.3 del programa de reporte de la COA.

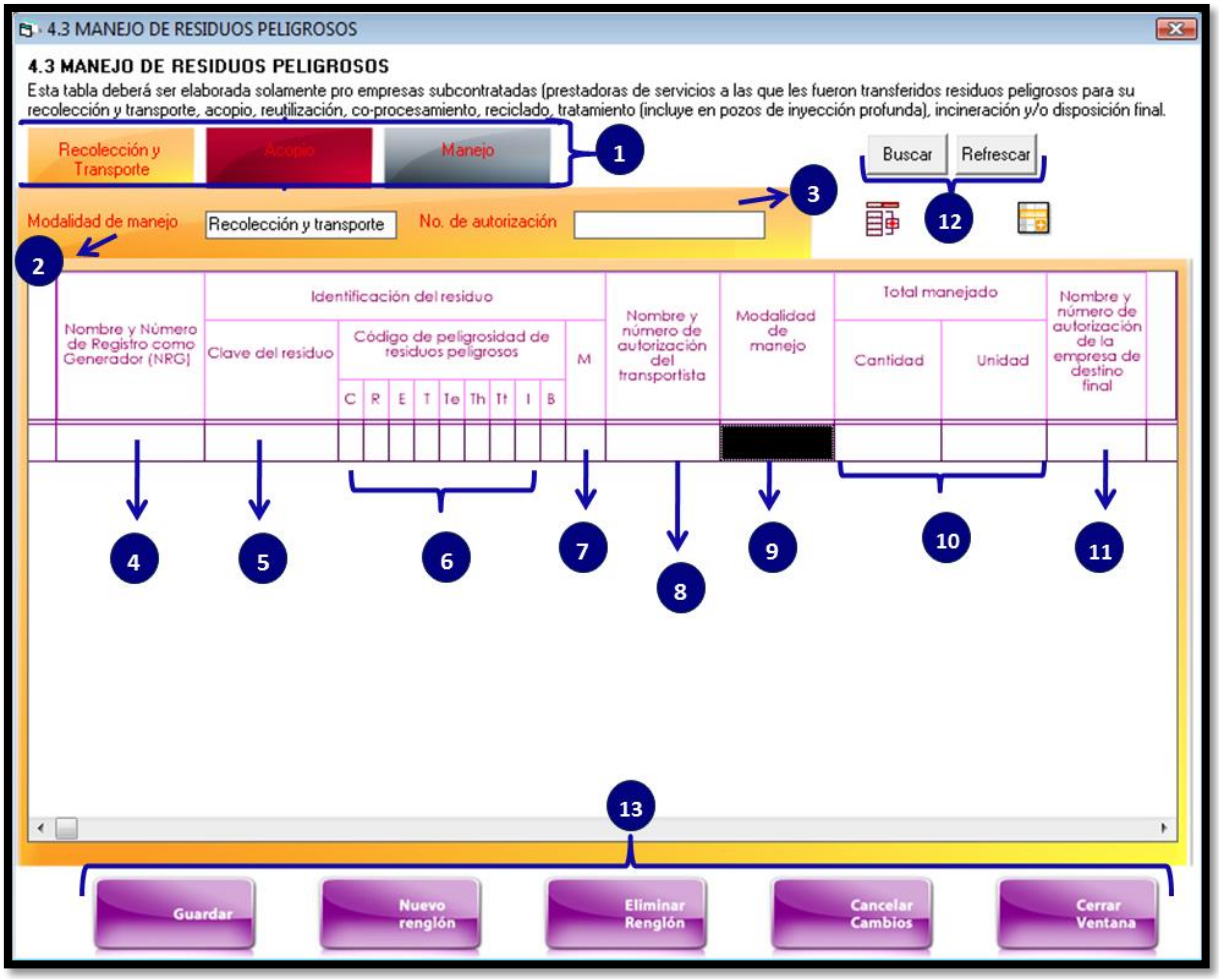


Figura 217. Imagen de la tabla 4.3 de la COA auxiliar en la explicación de la forma correcta de llenarla según el caso de cada empresa (tratadores de RPs de terceros, empresas que tratan sus propios RPs y tratadoras que transfieran RPs a otra)

1. Para el caso de los RPs de terceros que son manejados por la empresa prestadora de estos servicios, el “no de autorización”, campo 3 en la figura, es el único que se debe llenar, no el 11, puesto que se repite la información en uno y otro en este caso, el nombre de la empresa que trata los RPs está incluido en los datos de registro.

2. Para el caso de los RPs tratados por la misma empresa que los genera, se reporta poniendo los datos de la empresa tratadora como generadora también, de igual forma, solo se llena el campo 3 y no el 11 por la misma razón.

3. Para el caso de las empresas tratadoras que por alguna razón transfieran RPs a otra, deben de llenar el campo 4 con los datos del generador original, el campo 8 con la información del transportista que les llevo a ellas los RPs, el campo 3 con su número de autorización y el 11 con el correspondiente a la empresa que recibe los RPs y en “observaciones” anotar la aclaración correspondiente y agregar la información del transportista que llevó los RPs desde la primera planta tratadora hasta la segunda (que sería el transportista 3 en el ejemplo de bitácora dada previamente).

4. Para las empresas que se dedican únicamente al transporte y recolección de RPs, sólo reportan en esta tabla, la 4.3, ninguna de las demás (a no ser que hagan otras actividades que lo ameriten), no llenan el campo 8, solo el 3.

5. Para las empresas que se dedican exclusivamente al acopio, deben llenar todo menos la modalidad (campo 9) de la presente tabla, la información del transportista que lleva los RPs del centro de acopio al tratador (prestador de servicios) se captura en la COA del tratador.

6. Para los casos de empresas que transporten, acopien y traten se llenan las 3 secciones de la tabla 4.3 con la información correspondiente, puede haber casos en donde una misma empresa haga todo y en éstos, habrá información repetida en las tres secciones, habrá otros en donde la empresa recolecte, acopie y trate RPs diferentes en cuyo caso la información capturada en cada sección será diferente.

Nota: El campo 4 también puede ser llenado con el NRA de la empresa generadora de residuos

Para más detalle sobre la captura se puede ver el documento complementario a esta guía que detalla el uso del programa de captura de la COA. También se puede consultar la guía del sector de tratamiento de residuos peligrosos, hecha especialmente para este tipo de empresas.

Tabla 4.4. Informe de atención a recomendaciones realizadas a planes de manejo de residuos peligrosos

Esta tabla requiere de información de las acciones que se han llevado a cabo para dar cumplimiento a las recomendaciones establecidas por la autoridad durante el registro de los planes de manejo de RPs, además se requiere tener a la mano programas de seguimiento o actividades realizadas, que se podrá obtener de los documentos existentes o preguntando al personal competente en esta área, para capturar la información solicitada.

Tabla 4.5.Tratamiento de suelos contaminados

El reporte de esta tabla, es igual que en la tabla 4.3, para este caso específico se captura en el caso de tratar suelos contaminados.

Emisión y transferencia de contaminantes

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se registra la información de emisiones y transferencia de contaminantes (104 sustancias sujetas a reporte al RETC), así como las actividades de prevención y control de las mismas, puras o incluidas en materiales. La información se expresará de manera desagregada por sustancia en caso de encontrarse en los insumos, como componente de una fórmula, en la composición química de los residuos peligrosos, en la descarga en agua residual, o como componente de los gases emitidos a la atmósfera.

Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que existen en el establecimiento como: insumos (directos e indirectos) y/o productos,
- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que se emiten a la atmósfera, se descargan en las aguas residuales o forman parte de los residuos peligrosos de la empresa,
- Medir o estimar la cantidad de sustancias RETC que se consumen o producen (almacenan, emiten o descargan) anualmente,
- Comparar la cantidad anual producida de sustancias RETC contra los umbrales de uso/producción o emisión.

Los documentos que se deben consultar para obtener la información son los mostrados en el siguiente recuadro:

Recuadro G. Información requerida para reportar la Sección V de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Tabla 5.1 Producción y/o comercialización de Sustancias RETC en el establecimiento	
Información que se solicita: actividad sustantiva, uso de las sustancias, nombre del material que contiene las sustancias, manejo de las sustancias, sustancias contenidas y su número CAS, porcentaje en peso de la sustancia y cantidad anual (todo de las sustancias RETC)	
Documentos de soporte y referencias: Listado de sustancias sujetas a reporte de competencia federal para el RETC, lista de insumos y productos (reportada previamente en las Tablas 1.2 y 1.3 de la Sección I de la COA), hojas de datos de seguridad de materiales (MSDS por sus siglas en inglés) de insumos directos, indirectos y productos; certificados de calidad; especificaciones del producto	
• Omisión en la tabla 5.1 de sustancias RETC y reportadas en la tabla 1.2 • La cantidad de material reportado como insumo en la tabla 1.2 es la misma que se reporta como uso de Sustancia RETC, siendo que el % de la Sustancia RETC	**Algoritmo 5.1** Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo **Ejemplo 5.1-1** Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el insumo **Ejemplo 5.1-2** Estimación de la sustancia RETC a

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
contenida es menor al 100% • Se reportan los gases de combustión como “sustancias producidas”, los cuales se deben de reportar en la tabla 5.2 • Confusión en los nombres de las Sustancias RETC contenidas en materiales o materias primas (ejemplo: ácido clorhídrico que contiene arsénico) • Confusión en los nombres de Sustancias RETC sujetas a reporte: ejemplo dioxinas por dioxano, ácido sulfúrico por ácido sulfhídrico Las cantidades de uso o producción de las sustancias RETC, son mayores a las cantidad de uso de materias primas y de producción (reportadas previamente en las Tablas 1.2 y 1.3)	partir del porcentaje en peso (%W) en el producto
Tabla 5.2 Emisiones y transferencia de Sustancias RETC	
Información que se solicita: identificación de la sustancias que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, área de generación, emisión o transferencia anual, información sobre la empresa prestadora de servicio, método de estimación, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: documentos con información de características de los equipos, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan sustancias RETC, hojas técnicas o de diseño del equipo de control, estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera como; análisis de aguas residuales y análisis CRIT de residuos peligrosos. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010a), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010), factores de emisión del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC) para el Programa de Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), las herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo sobre Gases de Efecto Invernadero (*GHG Protocol*) del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD), (GHGI, 2010), los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF”.	
• Errores en las cantidades de emisión al aire de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 2.3 “emisiones anuales” y las reportadas en emisiones y transferencias al agua de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 3.2.3 • Confusión en el reporte de emisiones al agua (cuerpo de agua nacional) y transferencias (alcantarillado) • Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia • Errores en la conversión de unidades de masa y volumen, aplicación de factores de emisión y conversión de unidades de concentración a emisión	**Metodología general 5.2** para determinar la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Ejemplo 5.2-1** Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Algoritmo 5.2-2** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP **Ejemplo 5.2-2** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP **Ejemplo 5.2-3 (3.2.3-3e)** Estimación de sustancias RETC a partir del balance de materiales de una planta de tratamientos superficiales electrolíticos

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
• La cantidad total de emisiones y/o transferencias de una sustancia RETC es mayor que la cantidad reportada como insumo o uso (a menos de que se trate de una emisión que se genera por reacciones químicas durante el proceso productivo) • Error cuando se reportan transferencias de sustancias RETC en productos • Cantidad total de transferencia de un residuo peligroso o de una descarga de agua igual a la cantidad de emisión o transferencia de la sustancia RETC Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia	
Tabla 5.3 Emisiones y transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados	
Información que se solicita: identificación y cantidad de la sustancia que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, método de estimación, número de evento ocurrido en el establecimiento, causa del evento, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: registros de accidentes, contingencias y fugas, bitácoras de operación y mantenimiento de equipos generadores de emisiones a la atmósfera, Información sobre las condiciones de operación, balances de materia y de energía, herramientas de simulación para determinar la cantidad de emisiones y transferencias de contaminantes (USEPA 2010a)	
• Omisión del reporte de las emisiones y transferencias de contaminantes derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados. • Omisión del reporte de las sustancias RETC que son transferidas a través de los residuos peligrosos, generados por fugas o derrames, así como el nombre de las empresas de manejo.	**Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal** (paros, arranques y/o accidentes u otros). Ver metodología 5.2 **Ejemplo 5.3-1** Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros) **Ejemplo 5.3-2** Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión **Ejemplo 5.3-3 (2.3-7d)** Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados. Emisiones de un derrame
Tabla 5.4.1 Actividades de prevención de la contaminación en Sustancias RETC	
Información que se solicita: Nombre del insumo, Residuo Peligrosos o material que contiene la sustancia, Sustancias RETC contenidas, Estado físico, Actividades de prevención realizadas en la fuente, Área de aplicación de la actividad de prevención	
Documentos de soporte y referencias: Programa de actividades de prevención y manejo de la contaminación de sustancias químicas, en materiales, residuos peligrosos, descargas de agua residual, corrientes de proceso, que contienen sustancias RETC	
Omisión del reporte de las actividades realizadas	**Ejemplo 5.4.1-1** Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs
Tabla 5.4.2 Reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final	
Información que se solicita: método, nombre del Residuo Peligroso o material, sustancias RETC contenidas, cantidad, clave del método, eficiencia estimada	
Documentos de soporte y referencias: Lista de sustancias RETC que se usan, producen, y/o emiten al aire, agua o suelo y/o que se están presentes en las corrientes de proceso, y/o que se	

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
manejan dentro de la empresa para su reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y/o control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final. La plena identificación del tipo de control y/o proceso de manejo de las sustancias RETC con el porcentaje de eficiencia de los mismos. Hojas técnicas o de diseño del equipo de control, documentos con información de características de los equipos (manuales, etc).	
• Omisión de información • Omisión de los porcentajes de eficiencia de los equipos y procesos de manejo de los materiales, residuos o descargas que contienen sustancias RETC	**Ejemplo 5.4.2-1** Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs
Tabla 5.5 Tratamiento o disposición de Sustancias RETC por prestadores de servicio	
Información que se solicita: sustancias contenidas en los residuos peligrosos y aguas residuales, número de autorización de la empresa prestadora de servicios para manejo de residuos peligrosos, identificación del generador, identificación de sustancias listadas, cantidad anual recibida.	
Documentos de soporte y referencias: registros y bitácoras de recepción de residuos peligrosos para su manejo, manifiestos de residuos peligrosos, autorizaciones vigentes otorgadas por la SEMARNAT, lista de residuos peligrosos e identificación de sustancias RETC de la SEMARNAT, estimación a través de diferentes metodologías de las cantidades de sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos o en las descargas de aguas residuales a manejar	
• Omisión de información requerida • Omisión de la cantidad de sustancia RETC recibida para su manejo • Omisión de información de identificación del generador del residuo peligroso	**Ejemplo 5.5-1** Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)
Tabla 5.6 Razones de los cambios en emisiones y/o transferencias	
Información que se solicita: sustancias o contaminantes, justificación del cambio, programa o manejo de sustancias químicas	
Documentos de soporte y referencias: Cédula de Operación Anual del año inmediato anterior al año que se va a reportar, o de otros años atrás, tabla o análisis comparativo de las cantidades de emisiones y transferencias de contaminantes por tipo de sustancia, Toda la información que justifique las diferencias de las cantidades de emisiones y transferencias cuando éstas sean diferentes al año inmediato anterior al que se va a reportar, programa de anejo de sustancias Químicas (cuando sea necesario)	
• Omisión de información • No existe justificación de las diferencias en las cantidades de emisión y transferencia con respecto a la información de la COA del año anterior. • Omisión de sustancias RETC, que se habían venido reportando en años anteriores	



Se reportará como una emisión al suelo, un derrame de una sustancia RETC. Si el establecimiento extrae el suelo contaminado para enviarlo a una empresa prestadora de servicios; entonces, deja de ser una emisión y se convierte en una transferencia, ya que es la acción última que lleva a cabo el establecimiento.



Todos los cálculos, formatos, bitácoras y demás elementos realizados por el establecimiento para reportar la COA pueden integrarse a la memoria de cálculo, misma que puede ser solicitada por la SEMARNAT para aclaraciones

(Con base en el Artículo 21 del Reglamento de la LGEEPA en materia de RETC).

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

En esta parte del documento se plantean (a manera de sugerencia) varias formas de procesar la información para llenar adecuadamente la sección V de la COA, con el fin de facilitar el reporte adecuado de la COA y así contar con información confiable.

Las compañías, datos y cantidades presentes en los ejemplos de este documento, fueron determinadas de forma arbitraria basándose en la información encontrada en la literatura al respecto, buscando solamente crear un escenario adecuado para explicar claramente alguna metodología, algoritmo y/o aspecto útil para la recopilación de información, estimación de emisiones y/o forma de hacer el reporte (donde reportar cada cosa en el programa de la COA). Cada sitio debe asegurarse de utilizar la información más adecuada ya éste es el responsable de las estimaciones que haga y lo que reporta. Si llegara a haber algún parecido de una empresa o instalación (ficticia) usada en un ejemplo con alguna real, es solamente por el uso de literatura sobre procesos y efectos ambientales que existe sobre las actividades realizadas en el sector industrial y no pretende acusar o dañar a ninguna empresa, planta o sitio de trabajo. Esta guía solo pretende ayudar a elaborar un buen reporte de la COA y a corregir los errores detectados en la misma para así, tener información confiable que permita tomar las mejores decisiones en beneficio de todos.

Para hacer más clara la interpretación de esta parte de la guía, en la redacción, se considera que la palabra “tabla” se refiere a una parte del formato de reporte de la COA (como la “tabla 2.3”, la “tabla 5.2” etc.) donde se debe de cargar cierta información a menos que se especifique otra cosa (por ejemplo, la “tabla 2.6 del protocolo de fugas de las USEPA” es una parte del documento o referencia anterior y no del formato de reporte de la COA), mientras que la palabra “recuadro” se refiere a una parte de este documento (esta guía) donde hay información, resultados, etc. La palabra “apartado” se usa como sinónimo de “tabla” (para no repetirla tantas veces) o para referirse a una parte del formato de reporte de la COA (por ejemplo, el apartado 1.1 contiene el diagrama de operación y funcionamiento y no es propiamente una tabla de información).

Los ejemplos presentados en esta guía se hicieron pensando en la estimación y/o forma (adecuada) de reportar la información que se necesita para un cierto apartado o tabla de la COA, sin embargo, algunos de ellos aplican para varios apartados o tablas de la COA.

Estas guías están sujetas a modificación por actualización y mejora, por lo cual se podrá completar con otras fuentes de información que el sector industrial pueda

proporcionar, sugerir o proponer mediante la revisión y diálogo con la autoridad.

Tabla 5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento

En esta tabla se debe de capturar la información concerniente a las sustancias RETC que entran o se producen en el establecimiento, para el caso de los insumos utilizados, se puede estimar a partir de la información del fabricante sobre la composición de su producto. Para el caso de productos generados por el establecimiento, se puede calcular la cantidad de éstas a partir de análisis de laboratorio o por el conocimiento del proceso que las genera entre otros.

Algoritmo 5.1. Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo

1. Partiendo de la información de la tabla 1.2 se identifican cuales insumos son o contienen sustancias RETC,
2. Una vez detectados dichos insumos, se busca la información de cada uno de ellos en documentos adecuados (nombre químico, %W de la sustancia RETC y su #CAS, la modalidad (si es materia prima, materia prima pura, etc.) y en qué actividad sustantiva se usa (proceso, uso directo, indirecto, otros usos etc.),
3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común),
4. Se multiplica la masa del insumo por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC,
5. Se compara con el umbral de fabricación o proceso o uso y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor entonces se reporta en tabla 5.2,
6. Si la sustancia RETC contenida en un insumo también forma parte de una emisión o transferencia (al aire, agua o en RP) y es igual o rebasa el umbral de emisión (en total o por separado), entonces la sustancia RETC contenida en el insumo se reporta en la tabla 5.1 sin importar si rebasa el umbral o no,
7. Si no se rebasa el umbral de uso y no se rebasa el umbral de emisión (en ningún caso), la empresa tiene la opción de reportar el consumo o producción de una sustancia RETC (contenida en productos y/o insumos) en el apartado de “observaciones”.

Nota: Para el caso de productos que contengan sustancias RETC, se hace básicamente lo mismo pero con las fuentes de información correspondientes, que son el laboratorio o personal de ingeniería entre otros, ya que es la misma empresa la que de alguna tiene el conocimiento del producto o subproducto que elabora o produce.

Ejemplo 5.1-1. Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el insumo

En la industria química, existe un gran número de insumos, materias y primas que contienen o son sustancias RETC, por ejemplo: monómeros como el estireno o el toluen diisocianato, materias primas para otras síntesis como el fenol, en operaciones de tratamiento superficial de metales se utilizan compuestos de metales como el Zn, Cr, Ni, Cd etc. para el desengrasado de piezas metálicas se llegan a utilizar solventes orgánicos como el 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, benceno, fenol entre otros, la hidracina se utiliza para acondicionar agua para calderas y generadores de vapor (actualmente muchas empresas la han sustituido), en los acumuladores eléctricos hay plomo, en transformadores eléctricos puede haber bifenilos policlorados y en algunos casos, hexafluoruro de azufre (dieléctrico para equipos de alto voltaje), en empresas de formulación de pesticidas se trabaja con sustancias como el pentaclorofenol (a su vez formulado por una planta de síntesis química de plaguicidas), coproductos de reacción como el cloruro de metilo entre otros muchos ejemplos.

En la siguiente figura, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo en donde se registra la información correspondiente a la tabla 5.1 de la COA para una empresa química, que en su proceso, utilizó en el año de reporte, diesel como combustible, formaldehido como solvente, estireno y fenol como materias primas.

Nombre comercial del insumo o MP	Nombre Químico	Clave o #CAS	Modalidad de uso	Utilizado en:	Estado Físico	F. Alamcenamiento	Cantidad (insumo)	Unidad	Sustancia RETC	Clave o #CAS	%W S. RETC	Cantidad (S. RETC)	Unidad
Diesel	N.A.	N.A.	C	PP	LN	CM	50.00	ton	As	7440-38-2	7.50E-06	3.75	g
Diesel	N.A.	N.A.	C	PP	LN	CM	50.00	ton	Cd	7440-43-9	2.80E-05	0.01	kg
Diesel	N.A.	N.A.	C	PP	LN	CM	50.00	ton	Cr	S/C3	7.70E-05	0.04	kg
Diesel	N.A.	N.A.	C	PP	LN	CM	50.00	ton	Hg	7439-97-6	3.20E-05	0.02	kg
Diesel	N.A.	N.A.	C	PP	LN	CM	50.00	ton	Ni	S/C5	3.88E-04	0.19	kg
Diesel	N.A.	N.A.	C	PP	LN	CM	50.00	ton	Fenol	108-95-2	5.80E-02	0.03	ton
Diesel	N.A.	N.A.	C	PP	LN	CM	50.00	ton	Benceno	71-43-2	7.23E-04	0.36	kg
Diesel	N.A.	N.A.	C	PP	LN	CM	50.00	ton	Bifenilo	92-52-4	9.50E-04	0.48	kg
Diesel	N.A.	N.A.	C	PP	LN	CM	50.00	ton	Estireno	100-42-5	2.77E-02	0.01	ton
Aceite dieléctrico	N.A.	N.A.	Insumo	PP, SAX	LN	CM	30.00	ton	BPC	1336-36-3	1.00E+02	30.00	ton
Gas dieléctico	N.A.	N.A.	Insumo	PP,SAX	GP	CM	12.00	kg	SF6	2551-62-4	1.00E+02	12.00	kg
Solmex	N.A.	N.A.	Solvente/mp	PP	LN	CM	1,200.00	ton	CH2O	50-00-0	9.90E+01	1,188.00	ton
AXFen97	N.A.	N.A.	MP	PP	LN	CM	2,000.00	ton	Fenol	108-95-2	9.70E+01	1,940.00	ton
AXEst98	N.A.	N.A.	MP	PP	LN	CM	2,500.00	ton	Estireno	100-42-5	9.80E+01	2,450.00	ton

Figura 218. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora de insumos y para el cálculo del contenido de sustancias RETC contenidas en ellos

Puesto que la hoja de cálculo también se utiliza para llenar la tabla 1.2, existen varias columnas se ocultaron para mejorar la vista de la información, sin embargo algunas permanecen visibles ya que sirven de memoria de cálculo, por ejemplo, los 3.75g de As presentes en el diesel se obtienen al multiplicar la cantidad de éste utilizada en el año de reporte (50ton que van en la tabla 1.2) por la concentración ($7.5X10^{-6}$ %W), la operación completa es:

$$\left(50\frac{\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(\frac{7.5\text{X}10^{-6}}{100}\right)\left(\frac{1\text{X}10^{6}\text{g}}{\text{ton}}\right)=3.75\frac{\text{g}}{\text{año}}$$

Se hace lo mismo con las otras sustancias RETC en la materia prima y en los insumos.

Nota: Si se diera el caso de que las emisiones de alguna de estas sustancias rebasen el umbral de emisión (y por tanto, estarían reportadas en la tabla 5.2) y no el de uso, se tendrían que reportar, a pesar de no rebasar el de uso en la tabla 5.1.

En el caso de no alcanzar el umbral de uso para sustancias como As, Hg, Ni, etc. (contenidas en el diesel) el reporte es opcional para la empresa, en la del presente ejemplo se decidió reportarlos para colaborar con la construcción del inventario nacional de estas sustancias.

Ejemplo 5.1-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el producto

Continuando con el ejemplo anterior, se muestra la continuación de la misma hoja de cálculo pero ahora con la información de algunos de los productos de la misma empresa del ejemplo anterior, para este caso, supóngase que en para algún proceso llevado a cabo, se procesa coque y que se recupera benzol como subproducto con sustancias RETC.

EL benzol es una mezcla de hidrocarburos que contiene aromáticos (benceno, tolueno y xilenos) útiles en proporciones variables. La figura con la imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora se muestra a continuación.

Nombre comercial del insumo o MP	Nombre Químico	Clave o #CAS	Modalidad de uso	Utilizado en:	Estado Físico	F. Alamcenamiento	Cantidad (insumo)	Unidad	Sustancia RETC	Clave o #CAS	%W S. RETC	Cantidad (S. RETC)	Unidad
Benzol	N.A.	N.A.	Venta	SP	LN	CM	52.00	ton	Benceno	71-43-2	1.00E+01	5.20	ton

Figura 219. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para el registro y cálculos de estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el producto. (Nota: el % de benceno en el benzol es arbitrario solo para este ejemplo, el producto real puede no coincidir)

Puesto que la hoja de cálculo también se utiliza para llenar la tabla 1.3, existen varias columnas se ocultaron para mejorar la vista de la información, sin embargo algunas permanecen visibles ya que sirven de memoria de cálculo, por ejemplo, las 5.2ton presentes en el benzol se obtienen al multiplicar la cantidad producida de éste subproducto en el año de reporte (52ton que van en la tabla 1.3) por la concentración (10 %W), la operación completa es:

$$\left(52\,\frac{\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(\frac{10}{100}\right) = 5.2\,\frac{\text{ton}}{\text{año}}$$

Se hace lo mismo para cada producto y cada sustancia RETC presente en el o ellos.

Nota: Si se diera el caso de que las emisiones de esta sustancia rebasaran el umbral de emisión (y por tanto, estarían reportadas en la tabla 5.2) y no el de uso, se tendrían que reportar, en la tabla 5.1 su contenido aunque no se rebasara umbral de uso o producción.

En el caso de no alcanzar el umbral de uso para esta sustancia, el reporte es opcional para la empresa, en la del presente ejemplo se decidió reportarla para colaborar a la construcción del inventario nacional de ésta.

Tabla 5.2. Emisiones y transferencias de sustancias RETC

En esta tabla se reporta con la información de emisiones y transferencias de sustancias RETC, para determinar qué se debe de reportar aquí, se deben de tener realizados los cálculos de los apartados 1.2, 2.2, 2.3, 3.2.3 y 4.1 poniendo atención a las sustancias RETC presentes en cada una.

Metodología general 5.2. Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

1. Se identifican qué contaminantes están presentes en emisiones a la atmósfera, emisiones de descargas al agua, transferencias al alcantarillado, transferencias de residuos peligrosos y emisiones al suelo, cuáles se producen en el proceso productivo, incluyendo servicios auxiliares (operación normal), así como de aquellos emitidos y/o transferidos durante la operación anormal (paros, arranques, accidentes etc. tabla 5.3); la información y conocimiento del proceso es útil, como la del diagrama de operación y funcionamiento ingresado a la COA.

2. Para los contaminantes normados (atmosféricos) previamente se reporta la tabla 2.2 ya que la normatividad aplicable pide parámetros determinados que deben estar incluidos en la lista de emisiones del punto 1, posteriormente se estiman las emisiones atmosféricas (generadas en operación normal) correspondientes a la tabla 2.3. Para el caso de los residuos líquidos (transferencias y descargas), es importante se observe el volumen reportado en la tabla 3.2.1 (volumen de tratamiento anual dentro del establecimiento) y la 3.2.3 (volumen de descarga final), los cuales en la mayoría de los casos suelen ser iguales, a menos que cuente con sistemas de recirculación de agua o reutilice o lleve a cabo el reciclaje de la misma).

3. Se hace la estimación de los contaminantes presentes en las emisiones a la atmósfera, contaminantes presentes en el agua residual que se emiten o se transfieren, suelo (cuando haya emisiones) y residuos peligrosos, así como las correspondientes emisiones y/o transferencias causadas por operación anormal (paros, arranques, accidentes etc.) con la metodología que mejor aplique para cada caso, en general ésta puede ser o incluir:

- Medición directa para parámetros normados (ajustar unidades),
- factores de emisión,
- Datos históricos,
- Balances de materia,
- Modelos matemáticos,
- Cálculos de ingeniería.

Notas importantes:
A.- Algunos parámetros son en sí, familias de contaminantes que se miden o estiman "juntos", en la especiación de éstos, puede haber sustancias RETC, (p.e., en los hidrocarburos totales no quemados puede estar presente el metano), para este caso, se hace la especiación necesaria.
B.- Se deben de reportar todas las emisiones, normadas o no.
C.- Para el caso de los contaminantes en el agua, por lo general se hacen las estimaciones usando promedios de medición directos aunque en casos especiales se pueden utilizar las otras metodologías siempre y cuando se justifique adecuadamente.
D.- Para el cálculo de la cantidad de sustancias RETC en residuos peligrosos, por lo general se utilizan % en peso respecto a la masa total del residuo, lo cual facilita la estimación, de ser el caso, también se pueden utilizar las otras metodologías, siempre y cuando se justifique adecuadamente.

4. Se identifican cuales de estos contaminantes o parámetros están en la lista de sustancias RETC

5. Para los cuales (contaminantes RETC normados y/o no normados), se compara la emisión y/o transferencia en aire, agua, suelo y residuos peligrosos de operación normal y anormal (tabla 5.3) con el umbral de emisión, si alguna de éstas lo iguala o rebasa, entonces este algoritmo continúa en el paso 8, si no en el paso 6.

6. Se hace la suma de todas las emisiones y/o transferencias de cada sustancia RETC (aire, agua, suelo, RPs en operación normal y accidentes), si el resultado es menor al umbral de emisión continua el algoritmo continua en el punto 7 y si es igual o mayor continua el paso 8.

7. Ya que no se rebasa el umbral de emisión (o transferencia) en ningún caso, las emisiones a la atmósfera se reportan en la tabla 2.3, las emisiones y transferencias y/o emisiones líquidas en la 3.2.3 como "otros", las de RP de

operación en la 4.1 y las emisiones y/o transferencias en la tabla 5.3 (accidentes) pueden o no reportarse a consideración de la empresa (en éstos caos el establecimiento deberá conservar sus memorias de cálculo para cualquier aclaración).

En el caso de tener la especiación de parámetros que engloban a varios contaminantes (principalmente sustancias RETC) y reportarlos como “otros”, se debe de sustraer la masa de éstos a la del parámetro que los engloba (Fin del algoritmo).

8. Si la cantidad de una sustancia RETC emitida o transferida a la atmósfera, agua, al suelo o en residuos peligrosos en operación normal y/o anormal, por separado o la suma total (explicada en el punto 6), es igual o mayor al umbral de emisión, entonces se debe de reportar la sustancia RETC (generada en operación normal) en la tabla 5.2 y no en la 2.3 ni en 3.2.3. De existir un parámetro que se reporte en la tabla 2.3 o 3.2.3 que englobe a varios contaminantes, la masa de las sustancias RETC se le debe de sustraer.

De no cuidar el no repetir la información capturada en la tabla 5.2 en la 2.3 y 3.2.3 la SEMARNAT sumará ambas.

Si una sustancia RETC dentro del caso de este punto, únicamente está presente en un residuo peligroso de operación normal (no en emisiones o transferencias al aire y/o al agua) o si lo está en un RP y en alguna descarga y/o transferencia, la fracción correspondiente a ésta en el RP se reporta en la tabla 5.2 y NO se sustrae de la masa total de éste, reportada en la 4.1 (ya que en ésta última se reporta la generación total anual de residuo peligroso).

Cuando una sustancia RETC esté en los supuestos de este punto y también sea un insumo, entonces se tendrá que reportar la cantidad de dicha sustancia RETC que se consumió en la tabla 5.1 aunque no se haya alcanzado el umbral de uso. No hay que olvidar que la masa **completa** del insumo se reporta invariablemente en la tabla 1.2.

Para las sustancias RETC que estén en los supuestos de este punto, emitidas o transferidas por accidentes, paros etc., se reporta la tabla 5.3 con la correspondiente información.

Ejemplo 5.2-1. Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

Para ejemplificar de una manera clara en donde se reporta cada contaminante (y porque ahí y no en otro lugar), se parte de la base que los cálculos de emisiones ya han sido realizados. En la figura siguiente, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con todos los cálculos de emisiones por equipo o punto de generación/emisión para una instalación hipotética que trabaja con formaldehido (solvente) que incluye en sus instalaciones calentadores de agua y calderas de

generación de vapor. (Ver nota 2 más adelante).

Parámetro	Incluido en.	Punto de generación	Bloque	Combustible o residuo	Cantidad	Unidad	PCB GJ/unidad	FE	Unidades	Emisión anual (ton/año)
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	2.341E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	9.463E-01
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.400E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.799E+00
NO2	NOx	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
NO2	NOx	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
NO2	NOx	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.323E-02
NO2	NOx	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.569E-02
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.034E+02
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.111E+02
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.169E-01
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.477E-01
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.434E-07
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.614E-07
Ni y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		5.50E-09	ton/m3	4.341E-04
Ni y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		5.50E-06	ton/ton de lodo	5.775E-04
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.434E-06
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.614E-06
Hg y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-08	ton/m3	7.893E-04
Hg y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-05	ton/ton de lodo	1.050E-03
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.434E-08
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.614E-08
As y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-09	ton/m3	7.893E-05
As y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-07	ton/ton de lodo	1.050E-05
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	5.254E+02
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	2.123E+02
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.156E+03
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.611E+03
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	4.682E-02
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	1.893E-02
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.154E-01
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.461E-01
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.661E-02
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.784E-02
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	3.065E-04
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	1.239E-04
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	9.634E-03
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	1.035E-02
formaldehido	COVs	Desde tanques	2.1		105	ton		8.10E-04	ton/ton	8.507E-02

Figura 220. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa. Información por contaminante (parámetro) y por punto de emisión

Nota 1: El bloque indicado a lo largo del ejemplo corresponde al diagrama de operación y funcionamiento que no se muestra aquí por economía de espacio, solo se muestra para resaltar la relación de esta información con la capturada en el diagrama de operación y funcionamiento de la COA.

Nota 2: La importancia de este ejemplo es ubicar en donde se reporta cada fragmento de información, no como se hacen las estimaciones (para ello hay otros

ejemplos), por lo que el escenario del ejemplo se hizo para mostrar todas las consideraciones que la SEMARNAT toma en cuenta para el reporte de la COA. Los factores de emisión del Ni, Hg y As fueron fijados arbitrariamente solo para fines de este ejemplo (supóngase que la empresa del ejemplo los determinó para su caso particular, no deben ser usados para estimaciones verdaderas), los factores para las PST fueron determinadas a partir de casos reales de emisión encontrados en la literatura (parámetro de medición directa), el resto provienen del IPCC (IPCC, 2003) y del AP42 capítulo 1 sección 3 y 4.

Nota 3: Frecuentemente para buscar factores de emisión de un contaminante, es útil conocer en qué punto del proceso o equipo se generó éste.

Nota 4: No hubo accidentes en este año (para fines de este ejemplo).

Con la información ya lista, se identifican aquellos que están en la lista de sustancias RETC y el correspondiente umbral de emisión, que para este ejemplo en particular son él Ni, As, Hg (y compuestos de los 3), metano, NO_2, CO_2 y formaldehido.

Ahora se hacen las comparaciones con el umbral, para ello se hacen las sumas correspondientes de cada contaminante emitido o transferido, este cálculo se aprecia en la siguiente figura.

Parámetro	Emisión total anual (kg/año)	Umbral (kg/año)	Tabla de reporte
CO2	13,504,295.57	100,000	5.2
NOx	14,486.23		2.3
NO2	82.07	100,000	2.3
SO2	214,540.00		2.3
PST	864.57		2.3
Ni y sus compuestos	1.01	1	5.2
Hg y sus compuestos	1.84	1	5.2
As y sus compuestos	0.09	1	2.3
COVNM	927.19		2.3
Metano	47.61	100,000	2.3
Formaldehido	105.49	100	5.2

Figura 221. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa.

Obsérvese que los contaminantes Ni, Hg y As (con sus compuestos) están presentes en emisiones a la atmósfera, al agua y en transferencias de RPs.

Para el caso del níquel (y compuestos de éste), ninguna emisión ni transferencia por

sí sola rebasa el umbral (aire, agua y RPs), pero la suma sí.

Para el caso del mercurio (Hg) y sus compuestos, tan solo la transferencia de este contaminante en los lodos es suficiente para pasar el umbral. Obviamente la suma va a rebasar el umbral, por lo que también se puede ver claramente en una hoja de cálculo que las realice como la anterior.

Para el caso del arsénico (As) y sus compuestos, ninguna emisión, ni transferencia ni la suma rebasa el umbral.

Para el caso del formaldehido, se emite como parte de los COVs y como parte de los COVNM y está en el mismo caso que el Ni, la suma de las diferentes contribuciones es la que pasa del umbral.

El NO_2 es una sustancia RETC que está contenida en los NOx, los metales emitidos a la atmósfera se consideran (para fines de este ejemplo al menos) como parte de los PST.

Tomando en consideración las observaciones anteriores, se determina fácilmente que el reporte del níquel (y sus compuestos) debe ir en la tabla 5.2, en ella debe de haber 3 entradas con este contaminante, una para la parte emitida al aire, otra para aquella parte emitida (para este caso) al agua, otra para la transferida en RPs, las secciones 2.3 y 3.2.3 se dejan libres de este contaminante pero la tabla 4.1 debe de contener el reporte de la masa total del residuo que contiene al níquel (no se hace la resta).

Para el caso del mercurio y sus compuestos, se hace exactamente lo mismo que con el níquel (el lodo de tratamiento es el mismo para el Ni, Hg y As, solo se captura una vez).

Para el caso del arsénico se reporta la parte emitida al aire en la tabla 2.3 (en otros), la parte emitida al agua en la 3.2.3 (en otros) y la parte de As presente en el RP (lodo) no se reporta pero se aclara en la parte de observaciones (se aclara que no se reporta por no alcanzar el umbral pero que se cuentan con las memorias de cálculo por si hay algún requerimiento).

El CO_2 se debe reportar en la tabla 5.2, mientras que el NO_2 en la 2.3 (como otros) ya que no rebasa el umbral, puesto que la masa de NOx incluye al NO_2, a la masa de NOx se debe de restar la de NO_2. El metano se reporta en la tabla 2.3 (como otros) por no rebasar el umbral de reporte y los COVNM se deben reportar como hidrocarburos totales sin restar la masa de metano puesto que no lo incluyen (son Compuestos Orgánicos Volátiles No Metánicos), si este no fuera el caso, se tendría que hacer la resta.

El formaldehido se debe reportar en la tabla 5.2 con dos entradas, una debe de ser en los gases de combustión y la otra dentro de los COVs, si hubiera una emisión de COVs como tal, la masa del formaldehido presente en ellos se le resta y el resultado

(la diferencia) debe de ir en la tabla 2.3.

No hay que olvidar que se reportan todos los contaminantes, los RETC y los no RETC también.

Algoritmo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

1. Se identifican cuales RPs son o contienen sustancias RETC.
2. Se busca la información de cada RP en documentos adecuados, por ejemplo en análisis de laboratorio (para conocer su composición).
3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).
4. Se multiplica la masa total del RP por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.
5. Se compara con el umbral de emisión y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor, entonces se reporta en tabla 5.2 (no sustraer la masa de la sustancia RETC de la total del residuo, en la tabla 4.1 se debe reportar el total del residuo peligroso generado), si no se alcanza el umbral de emisión se puede optar por reportar el resultado del cálculo en la 5.2 o no hacerlo.

Ejemplo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Supóngase que una empresa del sector incluye una planta de tratamiento de aguas residuales (para sus propios efluentes). Para calcular la cantidad de níquel y mercurio presentes en los lodos de tratamiento de aguas se utilizó una hoja de cálculo, en la siguiente figura se muestra la información con la estimación correspondiente según el algoritmo antes descrito.

Generación			Sustancia		
Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Cantidad	Unidad	Nombre de la sustancia RETC	Clave o CAS	Area de gen
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Niquel y sus compuestos	S/C5	SAX
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Mercurio y sus compuestos	S/C4	SAX

Sustancia RETC.						Datos de la empresa que maneja el RP		
Area de gen	% en RP	Cantidad	Unidad	Método de estimación	Tipo de transferencia	Nombre y # autorización	Modalidad de manejo	Domicilio Edo y Pais
SAX	1.50E-02	3.51E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala
SAX	2.30E-02	5.38E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala

Figura 222. Imagen de la hoja de cálculo usada para la recopilación y estimación del por ciento en peso de las sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos. (La figura se dividió para hacerla más visible)

La información del material proviene del inventario de residuos peligrosos (y debe de ser congruente con la tabla 4.1), el % en peso de níquel y mercurio proviene del laboratorio (medición directa) y se multiplica éste por la masa total del lodo, para el caso de la estimación de níquel (y sus compuestos) el cálculo realizado es $2.34*1.5X10^{-4}/100=3.51X10^{-4}$ ton, ésta la misma operación se hace para el mercurio.

El resto de la información que se muestra, proviene de los documentos adecuados, para este caso, es una transferencia a una compañía que se encarga de recuperar metales de residuos.

Ejemplo 5.2-3 (3.2.3-3e). Estimación de sustancias RETC a partir del balance de materiales de una planta de tratamientos superficiales electrolíticos

Continuando con el balance de materiales de la empresa de tratamientos de superficie electrolíticos. (Ver ejemplo 3.2.3-3d). Ahora se hace el balance para saber cuánto de cada metal y cianuros están presentes en los lodos de tratamiento del efluente de las cubas de enjuague. Para el caso de los cianuros tenemos:

$$\mathrm{CN_{Lodos}} = \mathrm{CN_{TOT}} - \mathrm{CN_{RIL}} - \mathrm{CN_{Dest}} = 539.131 - 5.391 - 188.696 = 345.044\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{año}}$$

El resto de los cálculos para los otros contaminantes se muestran en la siguiente figura.

	RETC tot	En agua	Recuperado	En lodos
CN	539.131	5.391	188.696	345.044 kg/año
Cu	383.119	3.831	287.339	91.948 kg/año
Ni	1,662.515	16.625	1,246.886	399.004 kg/año
Cr	9,994.824	99.948	7,496.118	2,398.758 kg/año
Tot	12,579.588	125.796	9,030.343	3,234.753 kg/año

Figura 223. Imagen de la hoja de cálculo para la estimación del contenido de sustancias RETC en lodos de tratamiento del efluente de un proceso de tratamientos electrolíticos de superficie

Estos materiales están contenidos en los lodos de tratamiento y en todos los casos se rebasa el umbral de emisión. Se reportan en la tabla 5.2 como transferencia, ya que son residuos peligrosos.

Nota: La cantidad de compuestos recuperados y cianuros destruidos en el proceso se supusieron para el presente ejemplo ya que el cálculo de éstos implica conocer con mucho detalle la química del proceso y la de la PTAR (equilibrios fisicoquímicos que generen especies gaseosas, reacciones químicas, formación de precipitados, condiciones de operación, etc.).

Tabla 5.3. Emisiones o transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados

En esta tabla se reportan emisiones y/o transferencias de sustancias RETC derivadas de accidentes, la forma de estimarlas es tan variada como puede ser la situación que las origina, básicamente se pueden utilizar las mismas metodologías que para la operación normal (balance de materiales, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.).

Lo importante a considerar en esta tabla es cuando se debe hacer el reporte en ella y cuando no, lo cual tiene que ver con las secciones 5.2, 2.3, 3.2.3, 4.1

Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal (paros, arranques y/o accidentes u otros)

Este algoritmo está comprendido en la metodología 5.2 ya que la determinación de cuando se debe reportar emisión y/o transferencia de sustancias RETC en operación anormal, tiene que ver con la emisión y/o transferencia de las sustancias RETC en operación normal. A continuación se plantea un ejemplo simple para mostrar el punto anterior.

Ejemplo 5.3-1. Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros)

Supóngase que en una instalación de síntesis química orgánica hipotética, se ha estimado que se emiten al aire una cantidad de 10.56kg de benceno (usado como materia prima), proveniente de emisiones de tanques (operación y almacenamiento), de bridas, válvulas, sellos etc. como suproducto de la combustión, del proceso, etc. Esta cantidad no supera el umbral de emisión (1,000kg) y tendría que ser reportada en la tabla 2.3, sin embargo, hubo un derrame y se estimó que se emitieron al suelo y a la atmósfera 3,230kg de este material, siguiendo con el planteamiento del algoritmo anterior, la emisión total (operación normal y anormal) es de 3240.56kg, por lo que los 10.56kg emitidos durante la operación normal se reportan en la tabla 5.2 (no en la 5.3) y los otros 3,230kg en la 5.3.

Nótese que la emisión en operación normal no alcanzó el umbral para estar en la tabla 5.2 pero la emisión del accidente sí, por lo que la emisión de la operación normal se reporta en la tabla 5.2.

Si en el accidente se hubieran liberado solo 990kg, de todas maneras se tendría que reportar los 10.56kg en la tabla 5.2 y los 990kg en la 5.3 ya que la suma rebasa el umbral (1000.56Kg).

Si en el accidente se hubieran liberado solo 988kg, entonces las emisiones en operación normal (10.56kg) se reportan en la tabla 2.3 (como otros, pues no rebasa

el umbral de emisión o transferencia) y los 988kg del accidente en la tabla 5.3 si el establecimiento así lo desea, otra alternativa es no reportar los 988kg en la tabla 5.3 y en el apartado de “observaciones” hacer la nota del accidente aclarando que no se puso en la tabla 5.3 por no rebasarse el umbral, (ni con la suma).

Ejemplo 5.3-2. Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión

Supóngase que se tiene un tanque que almacena gas natural y que se quiere determinar con suficiente precisión, la masa y tipo de hidrocarburos presentes en él para así empezar a hacer las estimaciones de las consecuencias de una ruptura catastrófica de éste. Para este caso se muestra un cálculo basándose en el trabajo de los señores Redlich y Kuong, que con una ecuación cúbica, y un método numérico (en este caso e Newton Rapson) obtienen el valor de Z (factor de compresibilidad) que es una corrección a la ecuación de gas ideal al tener condiciones alejadas de la idealidad.

En la siguiente figura se muestra la información de partida del problema planteado.

Condiciones de operación	Unidades	Valor	componente
TEMPERATURA (T)	K	298.150	
PRESION (T)	Atm	58.071	
Fraccion mol compuesto (i)	Yi	0.950	metano
Fraccion mol compuesto (j)	Yj	0.050	etano
VOLUMEN DEL CONTENEDOR	m3	1,000,000	

Figura 224. Imagen de la hoja de cálculo en la que se observa la información de partida para la estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión.

Para este caso se opera a 60kg/cm^2 y a 25ºC, la composición del gas (para este ejemplo) es del 0.95 de fracción mol de metano y el resto de etano (91.02% en masa de metano) y el contenedor es un tanque de un millón de metros cúbicos (como si se tratase de una esfera de 62.035m de diámetro, solo supuesta para este equipo), como siempre, las unidades deben manejarse adecuadamente en todo tipo de cálculo.

A partir de los datos anteriores, es necesario buscar información termodinámica, como el peso molecular, las presiones y temperaturas críticas de cada compuesto y la constante universal de los gases, a partir de los anteriores, se hace una serie de cálculos que se muestran en la siguiente figura, en ella está el resultado y la descripción de la formula correspondiente a cada uno utilizada, éstas son en si la contribución de los investigadores que desarrollaron esta herramienta.

Constantes Termodinámicas	Detalle y detalles de cálculo	Unidades	Valor
R	Constante de gases	(atm)(L)/(gmol.K)	0.08205
PMi	metano	g por gmol	16.043
Temp critica de comp "i"	metano	K	190.600
Presión critica de comp "i"	metano	atm	45.400
ai	0.42748(R^2)(Tci^2.5)/(Pci)		31.792
bi	0.08664(R)(Tci) /(Pci)		0.030
PMj	etano	g por gmol	30.070
Temp critica de comp "j"	etano	K	305.4
Presión critica de comp "j"	etano	atm	48.2
aj	0.42748(R^2)(Tcj^2.5) /(Pcj)		97.319
bj	0.08664(R)(Tcj) /(Pcj)		0.045
PM mezcla	Y1(Pmi)+Y2(PMj)	g por mol	16.744
aij	(ai^0.5).(aj^0.5)		55.624
am	(Yi^2).ai+(Yj^2).aj+2.Yi.Yj.aij		34.220
bm	Yi(bi)+Yj(bj)		0.031
Am	(am).P/(R^2.T^2.5)		0.192
Bm	bm.P/(R.T)		0.073
Cm	Am-Bm-(Bm)^2		0.114
Corrección de gas ideal por Z	PV=ZNRT	ninguna	ver MN
Ecuación cúbica de RK	f(Z)= Z^3-Z^2+Cm.z- Am.Bm = 0		ver MN
Derivada de la ecc de RK	f(Z)=3.Z^2-2.Z+Cm=0		ver MN
Nueva Z	Zn+1=Zn-f(Z)/f'(Z)		ver MN
Z calculada	Newton Rapson	ninguna	0.8890
Volumen molar	V=ZNRT/P (N=1)	L/gmol	0.37
Densidad de la mezcla	D=(PM mezcla)/(Vol molar)	g/L	44.71
Masa contenida	D*(Volumen del contenedor)	g	**44,709,999.01**

Figura 225. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó

Como se puede ver en la figura anterior, es necesario utilizar un método numérico para encontrar el valor de Z y a partir de éste, calcular el volumen molar, la densidad de la mezcla y finalmente la masa contenida en g, por lo que las iteraciones para Z que parten de los cálculos de esta hoja de cálculo, se muestran a continuación.

Metódo númerico de solución (Newton-Rapson)				
Iteración	Valor de f(Z)	Valor de f'(Z)	Z	Error
			1	
1	0.100410744	1.114381758	0.90989556	-0.09010444
2	0.015506079	0.77832043	0.88997307	-0.02189536
3	0.000678615	0.710591823	0.88901807	-0.00107307
4	1.52214E-06	0.707405015	0.88901592	-2.4203E-06
5	7.7182E-12	0.707397841	0.88901592	-1.2273E-11
6	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
7	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
8	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
9	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
10	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
11	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
12	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
13	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
14	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
15	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
16	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
17	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
18	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
19	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
20	-5.20417E-17	0.707397841	**0.88901592**	1.2488E-16

Figura 226. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó. Se muestra el detalle de la iteración del método numérico usado

La iteración comienza suponiendo una Z de 1, que equivale a decir que la mezcla de gases se comporta como la ecuación de gas ideal propone, con este valor se calcula el valor de f(z) y su derivada, la nueva "Z" se obtiene restándole al valor de la Z el cociente de f(z)/f'(z), mientras que el error se obtiene como $(Z_{n+1}-Z_n)/Z_n$, cuando éste sea menor a la tolerancia, se toma el valor correspondiente de Z. Para fines de cálculo, se hicieron 20 iteraciones y se observa que la última Z tiene un error de $1.2488X10^{-16}$ lo que se considera adecuado.

Haciendo los cálculos según lo antes explicado, la masa contendida de hidrocarburos es de 44.710ton que en caso de una ruptura catastrófica de la contención del recipiente se emitirían al aire.

Con este dato como base se puede estimar la magnitud de una explosión, la zona afectada, si ésta afectaría a otros equipos y/o pudiera causar otras explosiones etc.

Ejemplo 5.3-3 (2.3-7d). Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados. Emisiones de un derrame

Continuando con los ejemplos de la serie 2.3-7. Supóngase ahora que hay un derrame de la mezcla de solventes usados y es necesario calcular la emisión correspondiente a la atmósfera mientras no se levanta el charco formado. Puesto que este ejemplo toma de base el 2.3-7c se parte de la misma mezcla de dicho problema.

Adicionalmente se considera (supone) que el derrame permaneció sin ser detectado una hora, más otra en lo que tardó el personal de la planta en responder y otra más que tardó en recuperar la mezcla. Por lo que el derrame tuvo una duración de 3h. La velocidad del viento (promedio) para el evento fue de 10km/h, la temperatura ambiente fue de 27ºC (300K).

Si se considera que la mezcla tiene una composición como la dada en el ejemplo 2.3-7c y tomamos los cálculos realizados en dicho ejemplo para obtener la fracción mol de cada componente en el líquido, la presión parcial absoluta de cada componente (mediante la ecuación de Antoine) y el cálculo de la presión parcial de cada componente (mediante la ley de Raoult) como punto de partida, entonces solo falta estimar el coeficiente de transferencia de masa la emisión de cada componente. La siguiente figura muestra tanto la información de los cálculos previos como los propios de este ejemplo.

Comp.	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM	Ki	Emisión
Benceno	0.114995349	12.6020	1.4492	0.1522	78.0000	3.404E-03	24.9940
Cloroformo	0.09184873	26.1551	2.4023	0.2523	119.3581	2.954E-03	55.0197
TC de carbono	0.032397802	15.3118	0.4961	0.0521	153.8108	2.715E-03	13.4541
Ciclohexano	0.083052196	12.9221	1.0732	0.1127	84.0000	3.321E-03	19.4472
heptano	0.677705923	6.0498	4.1000	0.4306	100.0000	3.134E-03	83.4517
Total			9.5207	1.0000	102.5360		196.3667
Velocidad del viento=		10.00 kg/h			R=	8.314 kPam3/(kgmol K)	
Área del derrame=		15.00 m2			T=	300.00 K	
tiempo del derrame=		3 h					

Figura 227. Imagen de una hoja de cálculo en donde se aprecia la informacion de partida del calculo de las emisiones de COVs por manejo de una mezcla de solventes, así como el resultado de éste

La estimación del coeficiente de transferencia de masa se calcula según la siguiente ecuación:

$$K_i = \frac{0.00438(0.62138V_v)^{0.78}(18/PM_i)^{1/3}}{3.2808}$$

Donde la K representa el coeficiente de transferencia de masa (en m/s), la “V” es velocidad, PM el peso molecular. Los subíndices especifican a que corresponde el

valor de la variable. “i” indica la especie química, la “v” es viento (V_v es velocidad del viento promedio). Para el caso del benceno, la ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$K_{CH4} = \frac{0.00438\left(0.62138\left(15.00\frac{km}{h}\right)\right)^{0.78}\left(18/\left(\frac{78kg}{kgmol}\right)\right)^{1/3}}{3.2808} = 3.404X10^{-3}\frac{m}{s}$$

Si se quiere mayor rigor en el cálculo, se tienen que utilizar coeficientes de difusión para cada especie química presente, sustituyendo el término “$(18/PMi)^{1/3}$ por el de “$(Di/0.288)^{1/3}$”, en el presente ejemplo se utilizó la primera forma, que es una estimación aceptable. Los coeficientes de difusión, dados en cm^2/s se pueden obtener de manuales de ingeniería (química) o de laboratorio aunque en ocasiones no están disponibles para todas las especies químicas manejadas en la industria.

Así como se mostró el cálculo anterior, se hace lo mismo para el resto de los componentes. Luego se calcula la emisión del evento, mediante la ecuación siguiente:

$$\mathrm{E_i} = \frac{\mathrm{PM_i K_i A_{Der} Pv_i Ti_{Der}}}{\mathrm{RT}}$$

Donde la E representa la emisión generada, PM el peso molecular, K el coeficiente de transferencia de masa, Pv la presión de vapor y Ti el tiempo del evento, el subíndice “i” representa a la especie iesima (“1” para benceno, “2” para cloroformo etc.) y el “der” indica “derrame”. En caso de que haya varios eventos como este se hace necesario identificar cada uno. Para el caso del benceno. Para el caso del benceno, la ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$\mathrm{E_{CH4}} = \frac{\left(78\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{kgmol}}\right)\left(3.404\mathrm{X}10^{-3}\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right)(15.00\mathrm{m^2})(1.4492\mathrm{kPa})\left(3\mathrm{h}\left(\frac{3600s}{\mathrm{h}}\right)\right)}{\left(8.314\frac{\mathrm{kPam^3}}{\mathrm{kgmolK}}\right)(300\mathrm{K})} = 24.994\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{evento}}$$

Se hace lo mismo con los otros compuestos. Los resultados están separados por especie y juntos en un total. Puesto que el benceno, el cloroformo y el tetracloruro de carbono hay que evaluar si se sobrepasa el límite de uso y el de emisión (en todos los medios) para decir si se reportan las emisiones en la tabla 5.3 o en la 2.3. Las otras emisiones de los otros compuestos se reportan en la tabla 2.3 en otros pues están por separado. En la sección 5.2 se ven ejemplos que van enfocados principalmente a saber en donde reportar dentro de la COA más que a alguna metodología de cálculo, por lo que pueden ser útiles para esta cuestión administrativa del reporte de la COA.

Las ecuaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa entre la fase líquida y la gaseosa se tomó del Manual Técnico de Estimación de Emisiones (para la manufactura de explosivos en este caso aunque están presentes en otros manuales también) publicado por el Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010).

Tabla 5.4.1. Actividades de prevención de la contaminación en sustancias RETC

En esta tabla, se debe capturar la información sobre lo que se hace para evitar la contaminación de sustancias RETC, no se requieren cálculos, solo se debe reportar la información de las actividades de prevención realizadas, a continuación se muestra un ejemplo de una hoja de cálculo para hacerlo.

Ejemplo 5.4.1-1 Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs

Para este caso, supóngase que una instalación que maneja compuestos orgánicos para sintetizar algún ingrediente activo, está haciendo un esfuerzo por disminuir las emisiones de hidrocarburos proveniente de las fuentes del proceso (válvulas, sellos, bridas etc.) de corrientes y de zonas de almacenamiento, los esfuerzos incluyen la implementación de buenas prácticas de operación (BO), instalación de bombas sin sellos, instalación de sistemas de venteo cerrado (PDF), válvulas de ultra bajas emisiones (PDF) e instalación de tanques de techo flotante para almacenar el producto con sistema de venteo cerrado (PDF). Las zonas en donde se llevan a cabo estas medidas son el proceso productivo (PP) y la granja de almacenamiento de producto (PR). La siguiente figura muestra un fragmento de una hoja de cálculo con la información que se debe de ingresar a la COA en la tabla 5.4.1

Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS	Edo Fisico	Actividades de prevención	Área de aplicación
Lineas de HC líquido ligero (gasolina)	Fenol	108-95-2	LN	BO, PDF	PP; PR, TP,
Lineas de HC líquido ligero (gasolina)	Benceno	71-43-2	LN	BO, PDF	PP; PR, TP,
Lineas de HC líquido ligero (gasolina)	Bifenilo	92-52-4	LN	BO, PDF	PP; PR, TP,

Figura 228. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para almacenar la información sobre las actividades de prevención de la contaminación

Tabla 5.4.2. Reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final

Continuando con la prevención de la contaminación, esta tabla se captura en caso de que el establecimiento haya realizado el manejo de sustancias RETC (contenidas en RPs) y/o el control de las emisiones de sustancias RETC; para este caso, se parte de la información de las cantidades de sustancia RETC que se reutilizaron, reciclaron,

co-procesaron, trataron, incineraron, que se controlaron dentro del establecimiento y/o confinaron para su disposición final.

El manejo de sustancias RETC (contenidas en los RP), es comúnmente reportada por empresas que presentan servicios de manejo de residuos, y en ocasiones por las generadoras que manejan sus propios residuos.

Es conveniente que las empresas que prestan servicios a terceros, soliciten a éstos la información respecto a la cantidad de sustancias RETC contenida en el residuo peligroso que están recibiendo para el manejo correspondiente (reutilización, reciclaje, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final), si es que no la pueden determinar por ellos mismos.

En caso de que el establecimiento cuente con alguna actividad de prevención (tabla 5.4.1), que al aplicarla disminuya las emisiones y/o transferencias por debajo del umbral de emisión (por ejemplo, una empresa que cambie a insumos que contengan una menor cantidad de sustancias RETC), entonces el contaminante RETC se reporta en la tabla 2.3 y en la tabla 5.6 se debe de hacer la aclaración pertinente.

Ejemplo 5.4.2-1. Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs

Supóngase que se tienen dos residuos de alquitrán derivados de los procesos productivos llevados a cabo, los cuales son considerados, en principio como RPs, por sus características, pero recientemente se ha adecuado el proceso para coprocesarlo y usar parte de este residuo para la producción de un combustible local (con buen poder calorífico, libre de metales pesados, con los permisos adecuados etc.), supóngase también que, por alguna razón, estos alquitranes contienen una pequeñísima cantidad de níquel y compuestos de éste y que el proceso de generación de este combustible formulado logra recuperar el níquel presente en los alquitranes al grado de venderlo como subproducto útil a una fundición. El hecho se reportaría como se muestra en la siguiente figura.

nombre del RP o material	Cantidad anual	Unidad	Manejo	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o #CAS	%W de la sustancia RETC	Cantidad anual	Unidad	Clave del método	Eficiencia estimada
Alquitrán de proceso 1	100	ton	reutilización	Niquel y sus compuestos	S/C5	4.55E-03	4.55	kg	CP2	70%
Alquitrán de proceso 2	100	ton	reutilización	Niquel y sus compuestos	S/C5	5.35E-03	5.35	kg	CP2	95%

Figura 229. Imagen de la hoja de cálculo con el formato de la tabla 5.4.2 y con información de las actividades de prevención de la contaminación a reportar

El detalle de los cálculos no es el objetivo de este ejemplo, sino mostrar la forma de reportar la COA en este escenario, a continuación se da un panorama completo.

La generación de residuos, en este caso 100ton de cada alquitrán, se reportan en la

tabla 4.1 de la COA, las toneladas “manejadas” en el mismo establecimiento, en este caso “reutilizadas”, correspondientes a 70 y 95 toneladas se reportan en la tabla 4.3, las 30 y 5 toneladas respectivamente que a final del año de reporte continuaron siendo residuos (no se utilizaron) y que salieron de la instalación, se deben de reportar en la segunda parte de la tabla 4.1, la tabla 4.2 también debe de contener información sobre el almacenamiento de este residuo conforme este ocurrió en el año (muy probablemente no se juntaron las 200 toneladas antes de iniciar la reutilización).

Las sustancias RETC (en este caso, el Ni) contenidas en las toneladas de alquitrán que se produjeron (las 200 toneladas) deben de reportarse en la tabla 5.1 (pasan del umbral de uso de 5kg entre ambas, 9.9kg).

El níquel que se recuperó como subproducto (8.2675kg), se registran en la tabla 1.3 como tal pero no en la 5.1 porque la forma química del Ni en el subproducto no representa un impacto para el medio ambiente[3]. En estos casos, una nota en el apartado de “observaciones” es útil para aclarar casos como este.

Las sustancias RETC que están contenidas en la masa de alquitranes que salió del establecimiento se reportan en la tabla 5.2 (35kg con 1.6325kg de Ni y compuestos de éste que pasan el umbral de emisión de un kg) como transferencia, indicando que manejo recibieron.

No olvidar que para el reporte de todas las sustancias RETC, hay que tomar en cuenta las emisiones totales de éstas generadas en el sitio, como se indica en la metodología 5.2.

Nota: El reporte de la tabla 4.3 se hace como se indica en punto 2 de las “Consideraciones especiales para el llenado de la tabla 4.3” de este mismo documento ya que para este caso se considera que es una empresa generadora que trata sus propios residuos.

Nota 2: Hay ocasiones en los que un residuo que se considera “peligroso” se desclasifica como tal cuando surge un proceso que lo utiliza como insumo o materia prima, estos casos se tratan directamente con la SEMARNAT.

Nota 3: Este ejemplo es un supuesto que se agrega para hacer notar este detalle, el níquel y sus compuestos representan un impacto ambiental solo si se emiten, al aire, agua, suelo, como RP y si están en cierta forma química (iones, ciertas sales que son tóxicas etc.) cuando se encuentra como metal metálico (valencia “0”) entonces es inerte (como en subproducto recuperado del ejemplo), tal y como es el caso del Ni presente en aleaciones de hierro y acero.

En otros casos en donde la sustancia RETC, Ni para este ejemplo, esté en una forma química de riesgo, sea susceptible de transformarse en una y pueda pasar al aire, agua, suelo etc. si se debe considerar como tal. Por ejemplo, si el níquel estuviera presente en el combustible formulado, a la hora de usarlo, el níquel pasaría (como

ion y en partículas) a la atmósfera, al agua si se tuviera un lavador de gases, quedaría parte de éste en las cenizas (residuo) que pudiera lixiviarse etc.

Tabla 5.5. Tratamiento y/o disposición de sustancias RETC por prestadores de servicio

Esta tabla solo debe de ser reportada por empresas prestadoras de servicios de manejo de RP y/o aguas residuales (de terceros), que contengan sustancias RETC, por lo general, las empresas generadoras contratan a estas compañías para hacer lo propio con sus residuos.

El prestador de servicios (empresa tratadora), deberá reportar la cantidad de sustancia RETC recibida a través de los residuos peligrosos o agua residual. Es conveniente que el generador del RP o del agua residual, proporcione información al prestador de servicios respecto a las cantidades de sustancias RETC que le está transfiriendo si es que la empresa tratadora no los puede identificar por sí misma.

Como se puede observar, para reportar esta tabla, sólo se requiere recopilar información para proceder a su captura directa, se llena de manera similar a la 5.1, solo que en ella nada más se piden los contenidos de sustancias RETC, no la masa original del residuo que los contiene (como en la 4.1) ni él % de composición correspondiente a cada sustancia RETC, la información de esta tabla es complementaria a la de la 5.4.2 y deben de ser congruentes.

Dado que la información de las tablas 5.5 y 5.4.2 tienen relación, Los cálculos se pueden elaborar juntos en una hoja de cálculo, (de ser necesario) y capturar en cada tabla lo que se pide, a continuación se muestra un ejemplo que aplica para empresas tratadoras de residuos (propias del sector de RPs, no del de metal y metalurgia) para poder reportar ambas tablas.

Ejemplo 5.5-1. Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)

En la siguiente figura, se ve un fragmento de una hoja de cálculo utilizada como bitácora para reunir la información solicitada y hacer los cálculos correspondientes, ésta se partió para mejorar la visibilidad, los títulos en azul son los campos solicitados por la tabla 5.5, los que están en verde los pide la 5.4.2, los negros los solicitan ambas y los campos en rojo fueron agregados para fines del ejemplo y representan, de alguna manera aquellos que adiciona, por conveniencia, la persona encargada de hacer el reporte de la COA.

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre del RP o material que contiene la sustancia RETC	Masa total del RP	Unidad	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS de la sustancia RETC
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Dioxinas	S/C10
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Furanos	S/C11
TREPESA de México	QUIMITEC SA de SL	Aguas con residuos crómicos	9.71E+06	L	Cr+6	S/C3
TREPESA de México	Pinturas INT	Mezcla de solventes	2.26E+04	kg	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Ni	S/C5
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Hg	S/C4
TREPESA de México	TREPESA de México	Residuos de solventes no separables	2.00E+04	L	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6

Fracción, conc etc S. RETC en RP	Unidad	Cantidad anual de la S. RETC	unidad	Modalidad de manejo	Cantidad anual eliminada	Unidad	Eficiencia %	RETC que queda	Unidad	Manejo residuo de trat
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
0.0585	mg/L	567,890	mg	Red química	556,532	mg	98.000%	11,358	mg	Emisión H2O
0.12	F. peso	2,708	kg	Recuperación	2,573	kg	95.000%	135	kg	Incineración
0.12	mg/L	5,815	mg	Ad. de metales	5,771	mg	99.250%	44	mg	Emisión H2O
0.238	mg/L	11,533	mg	Ad. de metales	11,261	mg	97.647%	271	mg	Emisión H2O
6.77E-03	F. peso	135	kg	Incineración	135	kg	100.000%	0	kg	Control de EA

Figura 230. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para registrar la información a reportar de las actividades de prevención y manejo de la contaminación y del tratamiento y disposición final de sustancias RETC mediante prestadores de servicio

La empresa tratadora en lugar de poner su número de autorización se identifica con su nombre “TREPESA de México” (mejor inventar un nombre que un número), en las dos primeras filas se observa que esta empresa está tratando sus propios residuos generados, que para este caso son gases de combustión provenientes de su incinerador, la sustancias RETC reportadas en este caso son dioxinas y furanos.

Se decidió usar nanogramos para poder tener la misma en todos los cálculos aunque puede variar según se quiera, el programa de reporte de la COA acepta hasta miligramos en las tablas 5.4.2 y 5.5 (aunque en la tabla 2.2 acepta ng/m^3), la fracción en peso del contenido de dioxinas se obtuvo del laboratorio y la eficiencia de remoción del equipo de control de emisiones de ingeniería (para este ejemplo), que es del 99.99%, haciendo el cálculo se tiene: $6.77X10^{23}$ng de gases de combustión generados durante el año, por $1.53X10^{-17}$ en fracción peso, se obtiene una masa de 10,338,966ng para dioxinas, el mismo procedimiento se utiliza para el cálculo de los furanos, de ambos, el sistema de control elimina el 99.99%, haciendo la correspondiente multiplicación se tiene 1,034ng para las dioxinas y 826 para los furanos, mismos que salen como emisión al aire, contenidos en los gases de combustión, los 1,034ng de dioxinas y los 826ng de furanos se deben de reportar en la sección 5.2 también, no en la 2.3 ya que estos contaminantes se reportan, para efectos del RETC desde cualquier cantidad.

Para los residuos crómicos, tratados por reducción química se hace exactamente el mismo procedimiento, la cantidad de Cr^{+6} se expresa como concentración pero el cálculo se sigue haciendo de la misma manera, posiblemente el usuario quiera

agregar celdas para ver la concentración de la corriente de salida (emisión líquida o descarga de agua) para verificar que se cumple con la norma y reportarla en la tabla 3.2.3, esta emisión, también se tiene que reportar en la tabla 3.2.3.

Para la mezcla de solventes se procede de igual forma, obteniendo un producto que es 99.9% 1-1-1 Tricloroetano y que tiene valor comercial, éste incluye los 2573kg recuperados de esta sustancia, mismos que se deben de reportar en la tabla 1.3 y en la 5.1 se debe de reportar 2570kg (2573 por 99.9/100) pues se rebasó el umbral de uso (2,500kg) y la composición del producto es cercana de 99.9%, el residuo que queda después de la separación de la mezcla de solventes (suponga que para este caso ya no tienen valor) se envía a incineración en la misma instalación.

Para las aguas de lavado de la empresa “Automotriz del valle” se tienen básicamente 2 sustancias RETC a remover, el Ni y el Hg por adsorción de metales, el cálculo se hace con el mismo procedimiento que los otros casos, tal vez, igual que para el caso de los residuos de la empresa “QUIMITEC SA de SL” sea adecuado calcular las concentraciones de las corrientes de salida (emisiones líquidas o descargas de agua) para asegurarse que se cumple con la norma y para reportarlas en la sección 3.2.3 al igual que la emisión final de estos contaminantes que es de 44 y 271mg de Ni y Hg respectivamente.

Finalmente el último residuo a tratar es el generado por el tratamiento de la separación de solventes, solo para fines de este ejemplo se envió a incineración, como todo el residuo será “destruido” la eficiencia es del 100% aunque dentro de la lista tendrá que figurar, además de los gases de combustión, manifestados aquí y en la tabla 5.2, las cenizas que quedan, si no reciben tratamiento o confinamiento final en la instalación, deberá especificarse su transferencia a otra instalación en la sección 4.1.

Ahora, solo para afinar el reporte, las dos primeras filas corresponden a la tabla 5.4.2 porque son acciones de minimización o prevención de la contaminación, las otras corresponden a la tabla 5.5 porque son RPs de 3ros, los campos en negro corresponden a ambas tablas (la 5.4.2 y la 5.5), los que están en azul a la 5.5 y las que están en verde a la 5.4.2.

Si para el caso de las entradas a las tablas 5.5 y 5.4.2 que también correspondan a las tablas 2.3 y 3.2.3 se diera uno de los supuestos de la metodología 5.2 entonces se deberá hacer lo que corresponda, es decir, dejarlos en esas tablas sí no se iguala o rebasa el umbral de transferencia o emisión o moverlos a la 5.2 si es el caso, (por cada emisión o transferencia en sí misma o con la suma de éstas a diferentes medios y en RPs, se recomienda ver la metodología antes referida).

Puesto que esta empresa tiene medidas que reducen (o previenen) la contaminación, la información de cómo es que lo hacen se debe de capturar en la tabla 5.4.1 también, especificando el material que contiene la sustancia RETC, el nombre y #Cas o de serie de esta, el estado físico que tiene, las actividades de prevención y las aéreas en donde han sido aplicadas, así para el caso de la primera fila, se tienen

gases de combustión que contienen dioxinas cuya clave es S/S10 en estado gaseoso y con un sistema de poscombustión y enfriado rápido de gases para reducir en un 99.99% la emisión de estos compuestos al aire que se pueden clasificar como “otros: equipo de control de emisiones al aire”.

Tabla 5.6. Razones de los cambios en emisiones y/o transferencia de sustancias

En esta tabla, se reporta el porqué de los cambios en las emisiones o transferencias de sustancias RETC de un año de actividades con respecto a otro. Siempre que las cantidades de emisiones o transferencias tengan una diferencia del 10%, deberá de indicar cuál fue la razón del incremento o disminución de las cantidades manifestadas, lo anterior es un complemento a la información capturada en las otras secciones.

ANEXO 1

FACTORES DE EMISIÓN DEL SECTOR

Como ya se ha visto, los factores de emisión constituyen una herramienta muy útil para la estimación de emisiones de contaminantes. Esta información es frecuentemente generada por las empresas productivas en colaboración con alguna autoridad (o solas en algunos casos).

En esta parte del documento se resumen los factores de emisión encontrados y aplicables para este sector.

Cloro Álcali

Recuadro 114. Principales emisiones generadas por los procesos industriales más importantes para producir cloro gas y álcalis (BREF, 2000).

	Membrana	Mercurio	Diagrama	Comentarios
Al aire				
Hidrógeno	100 a 1000g			
Cloro (Cl_2)	0 a 16g			
CO_2	1.2 a 5kg			
Hg	--	0.2 a 2.1g	--	
Asbestos	--	--	0.04	
Al agua (provenientes del circuito de salmuera principalmente)				
Oxidantes libres	0.001 a 1.5kg			Mayores si se descarga el agua proveniente de la destrucción de compuestos de cloro
Cloratos	0.14 a 4kg			Depende si se instala una etapa de destrucción de estos compuestos. Puede aumentar si hay destrucción térmica de otros compuestos de cloro
Bromatos	0.22 a 550g			Puede aumentar si hay destrucción térmica de otros compuestos de cloro
Cloruros	4 a 25kg			
Hidrocarburos clorados	0.03 a 1.16g			
Sulfatos	0.3 a 0.7kg (sal de vacio) 15kg (sal de roca)			Depende de la pureza de las materias primas
Metales diversos. (Cr, Cu, Fe, Ni, Zn entre otros)	Muy variable			Depende de la pureza de las materias primas usadas (sales).
Hg		0.1 a 0.65g		Información de plantas de Europa Occidental
Asbestos			<30mg/L	No se cuenta con mucha información al respecto.

	Membrana	Mercurio	Diagrama	Comentarios
Desechos sólidos				
Lodos de filtración	120 a 775g (si se usa sal de vacío) 30kg aproximadamente (sal de roca) Celdas de membrana tienden al valor alto			Para celdas de mercurio, puede haber restos de este metal en el lodo
Lodos de ablandamiento	600g			
Hg		0 a 84g		Información de plantas de Europa Occidental
Asbestos			0.09 a 0.2kg	Depende de la calidad (duración) del diafragma

Nota 1: En esta tabla no se contemplan las emisiones de los sistemas de licuefacción del cloro, de los sistemas de enfriamiento asociados (emisiones de refrigerantes como el NH_3, CFC, HCFC, HFC, entre otros) o de compresión asociados (gases de combustión y COVs).
Nota 2: Todas las plantas que se tomaron en cuenta para colectar esta información recirculan la salmuera gastada a la alimentación.
Nota 3: El autor advierte que esta información no es exhaustiva ya que existen aspectos de esta industria con los que no se cuenta con toda la información que se quisiera (BREF, 2000).

Recuadro 115. Factores de emisión de cloro de plantas de cloro álcali. Tomado de (USEPA, 1993q).

Fuente	Cloro gas (kg/Mg de cloro gas producido)
Venteo de la licuefacción de gases	
-Celda de diafragma	10 a 50
-Celda de mercurio	20 a 80
-Absorbedor de agua	0.830
-Absorbedor cáustico	0.006
Carga de cloro	
-Regreso de venteos de carro tanque	4.1
-Venteos de contendor para embarque	8.7
Venteo de desgasificación de salmuera (celda de mercurio)	2.7

Recuadro 116. Factores de emisión de mercurio de plantas de cloro álcali de celda de mercurio. Tomado de (USEPA, 1993q).

Fuente	Mercurio gas (kg/Mg de cloro gas producido)
Venteo de hidrógeno	
-Sin control	0.0017
-Con control	0.0006
Caja final de licuefacción	0.005

Amoniaco

Recuadro 117 Emisión de contaminantes de diferentes etapas de proceso en la síntesis de amoniaco a gran escala. (Sin sistemas de control de emisiones) (USEPA, 1993c)

Punto de emisión	CO	SO_2	COT	NH3	CO2
Regeneración de la cama de ZnO	6.9	0.0576	3.6	N.A.	N.D.
Regenerador	1	NA	0.52	1	1220

Punto de emisión	CO	SO_2	COT	NH3	CO2
de absorción de CO_2					
Lavador de vapor para condensados	NA	NA	0.6	1.1	3.4

Nota: Las unidades son kg de contaminante por tonelada de NH_3 producido.
Nota 2: En el caso del SO2 se asume que todo el azufre contenido se transforma en SO_2
Nota 3: Respecto a los COTs están constituidos prácticamente por metanol
Nota 4: La operación de regeneración de la unidad de desulfuración es llevada a cabo de forma discontinua.

Urea

Recuadro 118. emisiones de partículas y amoniaco al aire en la producción de urea (USEPA, 1993d)

Operación	Partículas (sin control) kg/Mg	Partículas (con control) kg/Mg	Amoniaco (sin control) kg/Mg	Amoniaco (con control) kg/Mg
Formación de la solución y concentración	0.0105	Sin dato	9.23	Sin dato
Granulado fino en lecho no fluidizado				
Producto grado para agricultura	1.9	0.032	0.43	Sin dato
Producto grado de alimentación	1.8	Sin dato	Sin dato	Sin dato
Granulado fino en lecho no fluidizado				
Producto grado para agricultura	3.1	0.39	1.46	Sin dato
Producto grado de alimentación	1.8	0.24	2.07	1.04
Granulación y empaque				
Tambor de granulación	120	0.115	1.07	Sin dato
Tambor rotatorio y enfriador	3.89	0.10	0.0256	Sin dato
Empaque	0.095	Sin dato	No aplica	No aplica

Ácido nítrico

Recuadro 119. Emisiones de NOx generadas en el proceso de síntesis del ácido nítrico (USEPA, 1998b).

Fuente	Eficiencia de la forma de control	NOx lb/ton de HNO_3 al 100% producido	N_2O lb/ton de HNO_3 al 100% producido
Plantas de solución débil sin control de emisiones (viejas)	0	57	11.70
Plantas con sistema de control catalítico			
Usando metano	99.1	0.4	Sin dato
Usando hidrógeno	97 a 98.5	0.8	Sin dato
CH4/H2 (25%/75%)	98 a 98.5	0.9	Sin dato

Fuente	Eficiencia de la forma de control	NOx lb/ton de HNO_3 al 100% producido	N_2O lb/ton de HNO_3 al 100% producido
Absorción mejorada			
En una etapa	95.8	1.9	Sin dato
En dos etapas	95.8	2.1	Sin dato
Otros			
Absorción en frio con lavador caústico	Sin dato	2.2	Sin dato
Planta de solución fuerte	Sin dato	10	Sin dato

Nitrato de amonio

Recuadro 120. Emisiones de partículas, amoniaco y ácido nítrico de las diferentes etapas de proceso de la síntesis y elaboración de productos de nitrato de amonio. Tomado de (USEPA, 1993e)

Etapa de proceso	Partículas S/C Kg/Mg de producto	Partículas C/C Kg/Mg de producto	NH3 S/C Kg/Mg de producto	HNO_3 S/C Kg/Mg de producto
Neutralizadores	0.045 a 4.3	0.002 a 0.22	0.43 a 18	0.042 a 1
Evaporadores	0.26	Sin dato	0.27 a 16.7	Sin dato
Operaciones de formación de sólidos				
Torres de granulado de alta densidad	1.59	0.60	28.6	Sin dato
Torres de granulado de alta densidad	0.46	0.26	0.13	Sin dato
Tambores rotatorios de granulado	146	0.22	29.7	Sin datos
Granuladores PAN	1.34	0.02	0.07	Sin datos
Enfriadores y secadores				
Enfriadores de granulado de alta densidad	0.8	0.01	0.02	Sin datos
Enfriadores de granulado de baja densidad	25.8	0.26	0.15	Sin datos
Secadores de granulado de baja densidad	57.2	0.57	0 a 1.59	Sin datos
Enfriadores de tambor rotatorio	8.1	0.08	Sin datos	Sin datos
Enfriadores PAN	18.3	0.18	Sin datos	Sin datos
Otros				
Operaciones de recubrimiento	<2 (95% de recuperación En el lavador de reciclo)	<0.02 (95% de recuperación En el lavador de reciclo)	No aplica	No aplica
Operaciones de carga	<0.01	Sin datos	No aplica	No aplica

Nota Algunos datos de emisión están basados en información recopilada por la EPA, con su método 5.
Nota 2: Los intervalos son debido a la variación en la operación de las plantas.

Sulfato de amonio

Recuadro 121. Emisiones de partículas y compuestos orgánicos volátiles derivados de la síntesis y manufactura de sulfato de amonio (USEPA, 1996)

Tipo de secador	Partículas (kg/Mg de producto)	Compuestos orgánicos volátiles (kg/Mg de producto)
Rotatorios		
Sin control	23	0.74
Con lavador húmedo	0.02	0.11
De lecho fluidizado		
Sin control	109	0.74
Con lavador húmedo	0.14	0.11

Nota: La emisión de COV son para las plantas de caprolactama
Nota 2: La USEPA califica a la información de emisiones como "C" excepto la de partículas para los lavadores húmedos de gases de secadores rotatorios que es "A".

Ácido clorhídrico (HCl)

Este insumo se obtiene de múltiples procesos (como producto o como subproducto). En general para ellos, la USEPA reporta que las emisiones de HCl sin lavador final son de 0.9kg de HCl a la atmósfera por cada Mg de HCl producido o recuperado, mientras que el uso de lavador final produce emisiones de 0.08kg de HCl por cada Mg de HCl recuperado (USEPA, 1993j)

La Unión Europea no tiene un documento particular para producción de este compuesto pero si trata el tema en los documentos propios de los procesos que lo obtienen como subproducto.

Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

La USEPA propone la siguiente ecuación para la estimación de las emisiones de SO2 según la conversión del proceso:

$$\frac{\text{kg de } SO_2 \text{ emitidos}}{\text{Mg de producto}} = 682 - 6.82(\%\text{Conversión})$$

Si hay algún dispositivo de control (recuperación) de emisiones, su efecto se debe de considerar después de este cálculo.

Recuadro 122. Emisiones de niebla ácida al aire según la materia prima utilizada, sin control de emisiones (USEPA, 1993n)

Materia prima	%Oleum producido del total de producción.	Emisiones de niebla (sin control) kg/Mg de producto
Azufre recuperado	0 a 43%	0.174 a 0.4
Azufre virgen claro (brillante)	0	0.85
Azufre virgen obscuro	0 a 100	0.16 a 3.14
Ácido gastado	0 a 77	1.1 a 1.2

Nota: La clasificación de estos factores es de "E" (A es la mejor).
Nota: Las emisiones son proporcionales al óleum en el producto total. Entre más óleum se produzca (entre los límites fijados) la emisión estará más cercana al límite superior.

Recuadro 123. Emisiones de niebla ácida al aire según la materia prima utilizada y usando eliminadores de niebla (USEPA, 1993n)

Materia prima	%Óleum producido del total de producción.	Emisiones de niebla (sin control) kg/Mg de producto
Azufre elemental	-----	0.064
Azufre virgen obscuro	0 a 13	0.26 a 1.8
Ácido gastado	0 a 56	0.014 a 0.20

Nota: La clasificación de estos factores es de "E" (A es la mejor). Excepto la emisión que corresponde al azufre elemental que es "C".

Recuadro 124. Contaminantes emitidos en descargas de agua de plantas de H_2SO_4 que utilizan ácido gastado proveniente de la producción de TiO_2 (BREF, 2007a).

Contaminante	g/ton	g/ton
SO4	2910	2380
Fe	23	90
Pb	0.1	0.38
Ni		0.05
As		0.24
Cd		0.005
Cr		0.38
Zn		1
Cu	0.16	0.1
Hg	0.002	0.02
Nitrógeno total		
DQO	445	19

Recuadro 125. Desechos sólidos generados durante la producción de H_2SO_4 (BREF, 2007a).

Tipo de proceso	Desecho sólido	g/ton de H2SO4 al 100%
Azufre elemental/contacto simple	Catalizador gastado	10 a 20
Azufre elemental/Doble contacto		
Tostado de pirita	Catalizador gastado	Cerca de 40
Fundición de Zn y Pb	Catalizador gastado	20 a 40
Tratamiento de sulfuros de Pb y Cu por lotes	Catalizador gastado	20 a 40
Fundición de Cu	15 a 35% del Catalizador instalado y por operación de tamizado	20 a 40
Descomposición de ácido gastado	Catalizador gastado	40
	Cenizas	400

Ácido fluorhídrico

Recuadro 126. Factores de emisión de la manufactura de ácido fluorhídrico. Tomado de (USEPA, 1993l).

Operación y controles	Eficiencia del sistema de control (%)	Emisión de gases Kg/Mg	Partículas (Esparita) Kg/Mg
Secado de esparita			
-Con control	0	SD	37.5
-Filtro de tela	99	SD	0.4
Silos de manejo de esparita			
-Sin control	0	NA	30
-Filtro de tela	00	NA	0.3
Operaciones de transferencia			
-Sin control	0	NA	3
-Cubiertas, aditivos	80	NA	0.6
Gases de cola			
-Sin control	0	12.5 (HF) 15.9 (SiF_4) 22.5 (SO_2)	ND ND ND
-Lavador cáustico	99	0.1 (HF) 0.2 (SiF_4) 0.3 (SO_2)	ND ND ND

Nota: La información presentada en el recuadro anterior se clasifica como “E”

Ácido fosfórico

Recuadro 127. Emisiones al aire de fluoruros del proceso húmedo de producción de H_3PO_4 (USEPA, 1993m)

Fuente	Sin control (kg/Mg de P_2O_5 producido)	Con control (kg/Mg de P_2O_5 producido)
Reactor	$1.9X10^{-3}$	0.19
Evaporador	$0.022X10^{-3}$	0.00217
Filtro de banda	$0.32X10^{-3}$	0.032
Filtro de banda con bomba de vacío	$0.073X10^{-3}$	0.0073
Sedimentación y enfriamiento de yeso	Muy particular para cada sitio	Muy particular para cada sitio

Nota: La USEPA califica la información de emisión con control en el reactor como “A” y sin control en el reactor como “B”, el resto de la información de emisión sin control como “C” y el resto de la información de emisión con control como “B”.

Recuadro 128. Emisiones al aire de fluoruros del proceso térmico de producción de H_3PO_4 (USEPA, 1993m)

Fuente	Eficiencia del sistema de control (%)	Emisión de partículas en kg/Mg de P_2O_5
Torre empacada	95.5	1.07
Lavador vénturi	97.5	1.27
Eliminador de niebla de fibra de vidrio	96-99.9	0.35
Eliminador de niebla de alambre	95	2.73
Eliminadores de niebla de alta caída de presión	99.9	0.06
Precipitador electrostático	98-99	0.83

Nota: La USEPA califica la información de emisión con control en el reactor como “A” y sin control en el reactor como “B”, el resto de la información de emisión sin control como “C” y el resto de la información de emisión con control como “B”.

Superfosfatos

Recuadro 129. Emisiones al aire durante la producción de superfosfato normal (USEPA, 2005m) y superfosfato triple (USEPA, 1993h)

Punto de emisión	Contaminante	kg/Mg de P_2O_5 producido NSP)	kg/Mg de P_2O_5 producido (TSP)
Descarga de roca	Partículas (control eficiencia de control del 99%)	0.28	0.09
	PM-10 (control eficiencia de control del 99%)	0.15	0.04
Alimentación de la roca	Partículas (control eficiencia de control del 99%)	0.06	0.02
	PM-10 (control eficiencia de control del 99%)	0.03	0.01
Mezclado y transporte de producto intermedio (para SSP)	Partículas (control eficiencia de control del 97%)	0.26	0.05
	Fluoruros (control eficiencia de control del 97%)	0.10	0.12
Reactor, granulador, secador, enfriador y tamices (para TSP)	PM-10 (control eficiencia de control del 97%)	0.22	0.04
Curado	Partículas (sin control)	3.60	0.10
	Fluoruros	1.90	0.02
	PM-10 (sin control)	3.0	0.08

Nota: La USEPA califica esta información como factores de emisión tipo “E” (A es la mejor)

Recuadro 130. Contaminantes presentes en las aguas de desecho de plantas productoras de superfosfatos (todas las variedades) (BREF, 2007c).

Volumen	5 a 10m^3/h
Temperatura	29ºC
pH	6 a 7.5
Sólidos filtrables	0.36kg/ton de P_2O_5
Fósforo total	0.59kg/ton de P_2O_5
NH_4-N	1.7kg/ton de P_2O_5
Fluoruros como F	1.17kg/ton de P_2O_5
Cd	<0.01kg/ton de P_2O_5
Hg	<0.01kg/ton de P_2O_5
Zn	Sin dato
DQO	0.6kg/ton de P_2O_5

Fosfatos de amonio

Recuadro 131. Factores de emisión de contaminantes a la atmosfera, con sistemas de control de la producción de fosfatos de amonio (USEPA, 1993i).

Punto de emisión	Fluoruro como Flúor (kg/Mg de producto)	Partículas (kg/Mg de producto)	Amoniaco (kg/Mg de producto)	SO_2 (kg/Mg de producto)
Reactor/amoniacador-granulador	0.02	0.76	Sin dato	No aplica
Secador/enfriador	0.02	0.75	No aplica	No aplica
Granulación y transferencia de material	0.001	0.03	No aplica	No aplica
Emisiones totales	0.02[1]	0.34[2]	0.07	0.04[3]

Nota general: La USEPA califica la información anterior como factores de emisión tipo "E" (la mejor es A) a menos que se indique otra cosa.
Nota 1: Este dato tiene una calificación de "A", la USEPA tienen una emisión como guía o referencia de 0.03kg/Mg de P2O5 alimentado
Nota 2: Este dato tiene una calificación de "A"
Nota 3: Basado en información limitada, solo de una planta.

Tripolifosfato de sodio

Recuadro 132. Principales emisiones generadas durante la manufactura de STPP para diferentes grados (detergente y alimenticio), (BREF, 2007b).

Consumo	Unidades	Intervalo
Desde el ácido verde hasta la solución de orto fosfatos		
Emisiones de sólidos		
Torta de yeso ($CaSO_4$ con algunos otros sulfatos)	kg de materia seca por tonelada de STPP seco	40 a 80
Torta de otras impurezas	kg de materia seca por tonelada de STPP seco	65 a 150
Emisiones gaseosas		
CO_2 (depende de la cantidad de Na_2CO_3 usado en la neutralización, es cero si se usa NaOH)	kg/ton de STPP seco	0 a 335
Fluoruros	kg/ton de STPP seco	Menos de 0.2
Fosfatos	kg/ton de STPP seco	Menos de 0.05
Sulfuros	kg/ton de STPP seco	No cuantificado
Desde el ácido purificado hasta la solución de orto fosfatos		
Emisiones gaseosas		
CO_2 (depende de la cantidad de Na_2CO_3 usado en la neutralización, es cero si se usa NaOH)	kg/ton de STPP seco	0 a 335
De la solución de orto fosfatos al STPP seco		
Emisiones gaseosas		
CO_2	kg/ton de STPP seco	250 a 465
CO	kg/ton de STPP seco	1 a 9.2
VOC	kg/ton de STPP seco	0 a 2.4
Fluoruros	kg/ton de STPP seco	Menos de o.3
NOx	kg/ton de STPP seco	Menos de 1.1
SO2	kg/ton de STPP seco	0.02 a 0.4
P_2O_5 (polvos y en niebla)	kg/ton de STPP seco	Menos de 0.5
Polvos	kg/ton de STPP seco	Menos de 0.9

Nota: Las emisiones de CO_2 dependen principalmente del combustible usado, para este caso se hizo el cálculo tomando la energía térmica reportada y considerando que es generada con gas natural.

Fosfato ácido de calcio (para alimentación de animales)

Recuadro 133. Principales emisiones al medio ambiente del proceso, vía ácido fosfórico (purificado) para elaborar $CaHPO_4$ (BREF, 2007b).

Emisiones al aire	**Cantidad por tonelada de $CaHPO_4$ producida (a menos que se indique otra unidad)**
Volumen de gases de salida	1950 a 7800m^3
Fluoruros como mg de F en el gas de salida	Abajo del límite de detección
Polvos	0.13 a 25mg por m^3 de gas de salida
Emisiones al agua	
Volumen de aguas de desecho	0 a 0.15m^3
Fósforo en el agua de desecho	0 a 5g
Desechos sólidos	
Naturaleza de los desechos sólidos	Polvos de equipos de control de emisiones
Cantidad de desechos sólidos	0 a 2kg
Destino o formas de reúso	Como fertilizante o disposición como residuo

Se excluye las emisiones de la purificación del ácido fosfórico por no contarse con información al respecto.

Recuadro 134. Principales emisiones al medio ambiente del proceso, vía digestión de roca de fosfato para elaborar $CaHPO_4$ (BREF, 2007b).

Emisiones al aire	**Cantidad por tonelada de $CaHPO_4$ producida (a menos que se indique otra unidad)**
Volumen de gases de salida	2400 a 9000m^3
Fluoruros como mg de F en el gas de salida	Abajo del límite de detección
Polvos	10 a 50mg por m^3 de gas de salida
HCl	10 a 30mg por m^3 de gas de salida
Emisiones al agua	
Volumen de aguas de desecho	20 a 34m^3
Fósforo en el agua de desecho	1 a 8g por m^3 de agua de desecho
Cloruro de calcio en el agua de desecho	30 a 70g por m^3 de agua de desecho
Metales en el agua de desecho	Menos de 1ppm por m^3 de agua de desecho (suma de Cd, As, Pb, Hg, Cr, Cu, Ni, Zn)
Desechos sólidos	
Naturaleza de los desechos sólidos	Insolubles, tortas de filtrado
Cantidad de desechos sólidos	100 a 240kg
Destino o formas de reúso	Para la producción de fertilizantes o almacenamiento controlado

Carbonato de sodio

Recuadro 135 Emisiones controladas de partículas, provenientes de la producción de carbonato de sodio mediante el proceso que parte de minerales de trona, con la vía del mono hidrato o del sesquicarbonato (USEPA, 1993r)

Proceso	**Emisión filtrable kg/Mg de producto[1]**	**Emisión total kg/Mg de producto[2]**
Minado de mena	0.0016 (C)	Sin dato
Triturado y tamizado de mena	0.0010 (D)	0.0018 (C)
Transporte de mena	0.00008 (E)	0.0001 (E)

Proceso	Emisión filtrable kg/Mg de producto[1]	Emisión total kg/Mg de producto[2]
Calcinador rotatorio (vía monohidrato)	0.091 (A)	0.12 (B)
Calcinador rotatorio (vía sesquicarbonato)	0.36 (B)	0.36 (C)
Calcinador de lecho fluidizado (vía sesquicarbonato)	0.021 (C)	Sin dato
Secadores de carbonato de sodio	0.25 (C)	0.25 (D)
Tamizado de carbonato de sodio	0.015 (C)	0.019 (D)
Almacenamiento, carga y descarga de carbonato de sodio	0.0097 (E)	0.013 (E)
	0.0021 (E)	0.0026 (E)

Nota 1: El material filtrable es aquel que se colectó en la sonda y el filtro según el método 5 o método 17 de muestreo de la EPA.
Nota 2: La materia particulada total incluye a la filtrable y la condensada inorgánica
Nota 3: La letra entre paréntesis indica la calificación de la información como factor de emisión.
Nota 4: Para procesos a temperatura ambiente, toda la materia en partículas puede asumirse como filtrable. Sin embargo, se el método 5 de la USEPA involucra la vaporización de una parte de la muestra debido al calentamiento, la cual recondensa en la parte trasera del tren de muestreo. Por consistencia, la USEPA reporta esta cantidad.
Nota 5: Las emisiones reportadas son con un sistema de control con la eficiencia mencionada,

Recuadro 136. Emisiones no controladas de partículas, provenientes de la producción de carbonato de sodio mediante el proceso que parte de minerales de trona, con la vía del mono hidrato o del sesquicarbonato (USEPA, 1993r)

Proceso	Emisión total kg/Mg de producto[2]	Eficiencia del método de control de emisiones
Minado de mena	1.6 (D)	99.9
Triturado y tamizado de mena	1.7 (E)	99.9
Transporte de mena	0.00008 (E)	99.9
Calcinador rotatorio (vía monohidrato)	90 (B)	99.9
Calcinador rotatorio (vía sesquicarbonato)	36 (D)	99
Calcinador de lecho fluidizado (vía sesquicarbonato)	2.1 (D)	99
Secadores de carbonato de sodio	25 (E)	99
Tamizado de carbonato de sodio	1.5 (E)	99
Almacenamiento, carga y descarga de carbonato de sodio	10 (E)	99.9
	2.6 (E)	99.9

Nota: Las emisiones sin control de partículas totales incluyen el material filtrable y los compuestos condensados orgánicos e inorgánicos. Para procesos que operan a temperaturas significativamente mayores a la temperatura ambiente, se han calculado estos factores aplicando la eficiencia de control nominal (como fue medida) del elemento de control

Recuadro 137. Resumen de emisiones al medio ambiente derivados de la producción de carbonato de sodio, del proceso Solvay (BREF, 2007b).

Emisión a la atmósfera	**Kg/ton de carbonato de sodio[1]**
CO2	200 a 400
CO	4 a 20
NH3	0.6 a 1.5 (algunas plantas logran <0.06kg)
NOx	Varia (240 a 290mg/Nm^3 con lavado de gases)
Polvos	Menos de 0.2
Agua (destilación)	**kg/ton de carbonato de sodio**
Líquido claro	9300 a 11800 (8.5 a 10.7m3 por ton de Na_2CO_3)
Cloruros	850 a 1100 (equivalente a 99 a 115kg/m3)
OH^-	9 a 30 (equivalente a 1 a 2.7kg/m3)
Ca^{+2}	340 a 400 (equivalente a 0.1 a 1.2kg/m3)
Na	160 a 220 (equivalente a 39 a 45kg/m3)
Sulfatos	1 a 11 (equivalente a 18 a 25kg/m3)
Nitrógeno amoniacal	0.3 a 2.0 (equivalente a 0.03 a 0.24kg/m3)
Sólidos suspendidos	90 a 700 (equivalente a 11 a 70kg/m3)
Alcalinidad expresada como CaO	7-20-80 (equivalente a 0.7 a 0.9kg/m3)
$CaCO_3$	30-70-110 (equivalente a 3.8 a 11kg/m3)
Metales pesados	Varia
Residuos sólidos	**kg/ton de carbonato de sodio**
Finos de piedra caliza	30 a 300
Sólidos eliminads del apagador	10 a 120

Nota 1: La unidad es Kg/ton de carbonato de sodio a menos que se indique lo contrario

Detergentes sintéticos en polvo

Recuadro 138. Emisiones de partículas generadas durante la manufactura de detergentes sintéticos en polvo. Con información de (USEPA, 1993a).

Sistema de control usado	**Eficiencia**	**Emisiones de partículas en kg/Mg de producto**
Sin control	No aplica	45
Ciclón	85	7
Ciclón con cámara de rociado	92	3.5
Ciclón con lavador empacado	97	2.5
Ciclón con lavador venturi	97	1.5
Ciclón con lavador húmedo	99	0.544
Ciclón con lavador húmedo y precipitador electrostático	99.9	0.023
Ciclón con lavador empacado y precipitador electrostático	99	0.47
Filtro de tela	99	0.54

Sílice

Recuadro 139. Emisiones de contaminantes hacia la atmósfera del proceso de manufactura de sílice amorfo pirogénico (BREF, 2007b).

Emisión	**mg/Nm^3**	**Kg/ton de sílice**
Partículas	Menos de 50	<0.3
CO	Menos de 3500	
NOx	Menos de 50	Menos de 0.1

Emisión	mg/Nm^3	Kg/ton de sílice
Cl_2	Menos de 10. Algunas plantas menos de 3	Menos de 0.05
HCl	Menos de 10	Menos de 0.1
COVs	Menos de 50. Algunas plantas menos de 20	Menos de 0.3. algunas plantas menos de 0.1
CO_2		Menos de 640. 750 para ciertos alquil silanos

Recuadro 140. Emisiones de polvos en los gases de salida del secado de productos de sílice precipitado y en gel (BREF, 2007b).

Tipo de proceso	Emisiones de polvos kg/ton de producto	Volumen de los gases (m^3 por tonelada de producto)
Promedio de emisiones	1.3	
Proceso de secado lento indirecto con grandes volúmenes de aire, curado del producto (sílice en gel)	3.3	Cerca de 90,000
Secado rápido para sílice precipitado mediante torres de rociado o de separación súbita (flash dryers)	0.7	Cerca de 25,000

Pigmentos inorgánicos

Recuadro 141. Resumen de emisiones de contaminantes emitidos a la atmósfera de seis diferentes tipos de plantas productoras de pigmentos inorgánicos sintéticos. Con información de (TWG-SIPI, 2003).

	Pigmentos elaborados	Polvos	Cr	F	Pb	NH3	NOx	SO2	COVs	Zn	Fuente de generación	Tratamientos
1	Vanadato de bismuto y cormato de Pb	1.2	0.109		0.513						-Secado -Triturado -Manejo	-lavador húmedo -filtro de tala
2	Óxido de hierro, cromato de Pb y pigmentos complejos inorg.	<3 <1.5 <1.5					<20	<16				-Lavador húmedo -filtro de tela -Disp de polvos
3	Óxidos de hierro y de cromo	<20 <5					<100					-Filtro de tela -PES -Filtro de tela
4	ZnS	50.78				0.16	0	0	0	11.75		-lavador húmedo (alcalino) -Filtro de tela
5	Aluminatos de estroncio	2.2				0	0	0	56	0		-Filtro de tela
6	Pigmentos complejos Inorg.	2 a 4		0.2 a 2		0	32 a 65					-ciclón -filtro de tela -filtro de tela y lavado con cal

Nota: Los valores están en mb/Nm^3 emitido

Recuadro 142. Emisiones con control de la producción de óxido de plomo y producción de pigmentos (inorgánicos). Tomado de (USEPA, 1995p)

Proceso	Partículas		Plomo	
Producción de óxido de plomo	Emisiones (kg/Mg de producto)	Calidad del factor	Emisiones (kg/Mg de producto)	Calidad del factor
Casa de bolsas (barton pot)	0.21 a 0.43	E	0.22	E
Calcinado				
-Entrada del filtro de bolsas	7.13	E	7.00	E
-Salida del filtro de bolsas	0.032	E	0.024	E
Producción de pigmentos				
-Plomo rojo	0.5[1]	B	0.50	B
-Plomo blanco	SD	NA	0.28	B
-Pigmentos de cromo	SD	NA	0.065	B

Nota 1: Las partículas son 90% plomo.
Nota general: SD = Sin dato, NA= no aplica.

Cianuros

Recuadro 143. Principales contaminaste emitidos al aire durante la producción de cianuros alcalinos mediante la vía de neutralización de HCN (BREF, 2007c).

Contaminante	Emisiones al aire g/ton de producto seco
HCN	0.5 a 2
NH_3	0.7 a 3
NOx	100 a 500
COVs	0 a 0.01

Nota: Los intervalos de emisiones fueron obtenidos a partir de la integración de información de distintas plantas con hábitos de monitoreo diferentes, el intervalo tiene también que ver con la tecnología utilizada.

Recuadro 144. Principales contaminaste emitidos al agua durante la producción de cianuros alcalinos mediante la vía de neutralización de HCN

Contaminante	Efluentes de proceso que llegan a la planta tratadora en g/ton de producto seco
$NH4^+$-N	400 a 2000
DQO	800 a 4000
CN libre	0.4 a 6
COT	300 a 1500

Poliestireno de propósito general (GPPS)

Recuadro 145 Emisión de COVs no metánicos a partir de diferentes puntos en el proceso de producción de GPPS. Con información de (USEPA, 1991b)

Identificación de la fuente	COVs no metánicos (g/kg de producto)
Almacenamiento de monómero y disolvente	0.09 (tanque con techo fijo)
Reactor	0.12 a 1.35
Condensador del desvolatilizador	0.25 a 0.75
Tanque de condensados del desvolatilizador	0.002

Identificación de la fuente	COVs no metánicos (g/kg de producto)
Enfriador del extrusor	0.15 a 0.3
Almacenamiento de producto	Despreciable
Total	0.6 a 2.5

Nota: La USEPA califica estos datos como factores de emisión de clase "C".
Nota 2: Las emisiones tienen a ser mayores al elaborar productos de menor peso molecular

Espuma de poliestireno

Recuadro 146. Emisión de COVs no metánicos a partir de diferentes puntos en el proceso de producción de EPS sin sistema de control de emisiones. Con información de (USEPA, 1991b)

Identificación de la fuente	COVs no metánicos (g/kg de producto)
Tanque de mezclado	0.13
Granuladores (hoppers)	Despreciable
Reactor	1.09
Tanque de retención	0.053
Tanques de lavado	0.023
Secador	2.77
Zona de mejora de producto (recubrimiento)	0.008
Almacenamiento y transporte interno	1.3
total	5.37

Nota: La USEPA califica estos datos como factores de emisión de clase "C".
Nota 2: Las emisiones tienen a ser mayores al elaborar productos de menor peso molecular

PVC

Recuadro 147. Principales contaminantes emitidos a la atmósfera en la manufactura de PVC. Tomado de (BREF, 2007d).

Emisión	s-PVC	e-PVC
VCM total (incluyen emisiones difusas)	18 a 45	245 a 1178
Polvos de PVC	40 a 82	200 a 250

Nota: Emisiones en g/ton de PVC

Recuadro 148. Principales contaminantes emitidos al agua en la manufactura de PVC. Tomado de (BREF, 2007d).

Emisión	s-PVC	e-PVC
VCM total en el efluente	2.3 a 3.5	10 a 80
DQO	480 a 770	74 a 1200

Nota: Emisiones en g/ton de PVC

Poliésteres

Recuadro 149. Principales emisiones a la atmósfera generadas en la industria del poliéster no saturado (síntesis). Con información de (BREF, 2007d).

Emisión	Unidad	Plantas con buenas prácticas		Sin BPs	Notas
		Valor mínimo	Valor máximo	Valor máximo	
COVs	g/ton	40	100	1000	Incluye emisiones fugitivas

Emisión	Unidad	Plantas con buenas prácticas		Sin BPs	Notas
		Valor mínimo	Valor máximo	Valor máximo	
CO	g/ton		50	120	Dependen del combustible usado.
CO_2	kg/ton	50	150	180	
NOx	g/ton	60	150	250	
SO_2	g/ton	0	100	100	
SST	g/ton	5	30	40	Proceso de secado, mezclado, manejo de sólidos principalmente

Recuadro 150. Factores de emisión sin control de diferentes tipos de procesado de poliésteres. Tomado de (USEPA, 2007)

Procesado	Factor de emisión (% del monómero inicial)	Calidad del factor
Pultrusión	4 a 7	D
Aereamiento de filamentos -Resina no suprimida con vapor -Resina suprimida con vapor	 5 a 10 2 a 7	D
-Fundición y colada de polímero	1 a 3	B
Moldeo cerrado	1 a 3	D

PET

Recuadro 151. Emisiones generadas durante la manufactura de PET a partir de los principales procesos industriales en operación hoy en día. Con información de (BREF, 2007d).

Consumo	Proceso con DMT	Proceso con TPA	DMT-BPU	Pos condensación continua	Pos condensación por lotes
Emisiones al aire (COVs)					
Metanol (g)	Hasta 73		50.7 a 300		
Acetaldehído (g)	Hasta 60	Hasta 60	28.5 a 1750		Hasta 64
Etilen glicol (g)	Hasta 10	Hasta 10	8.8 a 73		
Aceite térmico (g)	50 a 90		80 a 110		Hasta 56
COVs totales (g) (incluyen los anteriores)	De 70 a 800 (de 70 a 120 usando oxidación térmica)	Hasta 1200 (hasta 5 usando oxidación catalítica)	32.5 a 2160		Hasta 120
Emisiones al agua					
DQO (g)	8000 a 16000	2000 a 16000	3000 a 5210	Hasta 663	Hasta 1300
Residuos sólidos					
Polímero de desecho (g)	400 a 5556	140 a 18000	Hasta 6000	Hasta 667	0 a 1430
Otros residuos no peligrosos (g)	10700 a 16000	2000 a 5000	12400 a 25000	0	0
Residuos peligrosos (g)	Hasta 0.45	Hasta 0.45	Hasta 800	0	Hasta 120
Ruido					
En los límites de planta (dB)	Hasta 66	Hasta 68	Hasta 66	Sin dato puntual.	Sin dato puntual

Nota: todas las emisiones son por tonelada de producto (menos el ruido)
Nota 2: Los niveles de emisión más altos de metanol, acetaldehído y otros COVs corresponden a plantas sin control de emisiones.
Nota 3: Las emisiones de COVs dependen de la viscosidad del producto final
Nota 4: Los valores de DQO en el agua son previos a la planta de tratamiento
Nota 5: Algunas plantas en Alemania reportan que tratan y reciclan prácticamente toda el agua que usan, adicionando a su planta de tratamiento una unidad de filtración con membranas.

Recuadro 152. Emisión de contaminantes a la atmósfera, provenientes de distintos puntos de emisión de los procesos de síntesis de PET. Con información de (USEPA, 1991a)

	Proceso DMT		Proceso con PTA		
Punto de emisión	**VOC (no metánicos)**	**Partículas**	**Punto de emisión**	**VOC (no metánicos)**	**Partículas**
Almacenamiento de MP	0.1	0.165	Almacenamiento de MP	0.1	Sin dato
Tanque de mezclado	Insignificante	Sin dato	Tanque de mezclado	Insignificante	Sin dato
Recuperación de metanol	0.3	Sin dato	Esterificación	0.04	Sin dato
Almacenamiento de metanol	0.09	Sin dato	Vacío de prepolimerización	0.009	Sin dato
Vacío de prepolimerización	0.009	Sin dato	Vacío de polimerización	0.005	Sin dato
Vacío de polimerización	0.005	Sin dato	Torre de enfriamiento	0.2 a 3.4	Sin dato
Torre de enfriamiento	0.2 a 3.4	Sin dato	Tanques de proceso de EG	0.0009	Sin dato
Tanques de proceso de EG	0.0009	Sin dato	Sistema de vacío de rec. de EG	0.0005	Sin dato
Condensador rec. de EG	0.01	Sin dato	Almacenamiento de producto	Sin dato	0.0003
Sistema de vacío de rec. de EG	0.0005	Sin dato			
Almacenamiento de producto	Sin dato	0.0003			
Carga y almacenamiento de lodos	0.02	Sin dato			
Total	0.73 a 3.9	0.17	Total	0.36 a 3.6	

Nota: Las unidades son en g/kg de producto
Nota: La información proporcionada es considerada como factores de emisión de tipo “C”, excepto la emisión de COVs no metánicos de la etapa de esterificación.
Nota: El proceso por lotes a base de DMT tiene emisiones parecidas (totales) al continuo (con base en DMT) mostrado aquí.
Nota: Para pasar de g/kg a g/ton multiplicar por mil (para comparar con la información de Europa)
Nota: No se incluyen en estos factores las etapas de poli adición en estado sólido

Hules sintéticos

Recuadro 153. Emisiones a la atmósfera de COVs provenientes de la manufactura de ESBR en forma sólida y en látex. Tomada de (USEPA, 1995c)

Proceso	**Emisión de COVs en g/kg de producto**	**Emisión en g/ton de producto**
ESBR sólido (crumb)		
Recuperación de monómeros, sin control	2.6	2600
Venteo del absorbedor	0.26	260
Tanque de mezclado, coagulación sin control	0.42	420
Secadores	2.51	251
ESBR Látex		
Venteo del condensador del sistema de remoción de monómeros	8.45	8450
Tanques de mezclado, sin control (estimado por la USEPA y confirmado por la industria)	0.1	100

Poliamidas

Recuadro 154. Principales emisiones de contaminantes en la producción de poliamidas en general. Tomado de (BREF, 2007d) con información de (AMPE, 2004).

		PA6				PA66			
		Proceso continuo		Proceso por lotes		Proceso continuo		Proceso por lotes	
Aire									
Caprolactama	g/ton	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.
Aceite térmico	g/ton	30	35	0	0	S.D.	S.D.	0	2
VOC	g/ton	30	35	0.23	95.6	200	412	15	70
Polvos/aerosoles		S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	0.16	2
Agua									
DQO	g/ton	4300	9982	483	7600	8000	11000	3045	14100
Caprolactama	g/ton	6	10	0.068	49.8	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.
Residuos sólidos									
De polímero	kg/ton	0	0	5	6	0	0	0	5.5
Peligroso	kg/ton	0.2	0.55	0	1.2	S.D.	S.D.	0.03	1.2
Otros no pel	kg/ton	3	3.5	7	34.7	3	3	1.8	7.3
Ruido									
En planta	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.	60	65	60	65
En límite de p.	dB	59.9	65	50	70	50	55	50	55

Nota: todas las unidades son por tonelada de producto.
Nota 2: En las emisiones al agua, una alta DQO corresponde a plantas con sistema de disminución de COVs
Nota 3: El valor de "0" en la generación de residuos de polímero significa que todo se recicla
Nota 4: Las emisiones al aire de aceite térmico y caprolactama (ambos consideradas como COVs) están incluidas en la emisión total de COVs
Nota 5: La DQO incluye a la caprolactama y otros contaminantes orgánicos.
Nota 6: La DQO es la cantidad de gramos de oxígeno usado para oxidar completamente la materia orgánica presente, la caprolactama en el agua simplemente representa los g/ton de producto de este compuesto presentes en las descargas)
Nota 7: S.D. significa que no hay dato disponible

Fibras sintéticas

Recuadro 155. Principales emisiones a la atmosfera de los procesos de manufactura de diferentes tipos de fibras sintéticas. Tomado de (USEPA, 1993b)

Tipo de fibra	Emisiones de COVs (no metánicos) en libras por cada 1000 libras de fibra total producida (incluida la de desecho)	Emisiones de partículas en libras por cada 1000 libras de fibra total producida (incluida la de desecho)
Poliester (extrusión térmica)		
*Segmentos de cuerda o en "staple"	0.6 (sin control, en forma de aerosol principalmente)	252 (después del control durante operaciones de limpieza, principalmente en aerosoles)
*Filamento continuo secundario	0.05 (sin control, en forma de aerosol principalmente)	0.03 (sin control, principalmente en aerosoles)
Acrílico (solvente, base seca)		
*Sin control	40	Insignificante
*Con control	32 (después de la recuperación)	Insignificante
Modacrílico (solvente base seca)	125 (sin control, después de operación de limpieza de partes de extrusión)	Insignificante
Acrílico y moadacrílico solvente base húmeda)	6.75 (después de la recuperación, incluye acrilonitrilo, se ha reportado un valor de 87 también)	Insignificante

Tipo de fibra	Emisiones de COVs (no metánicos) en libras por cada 1000 libras de fibra total producida (incluida la de desecho)	Emisiones de partículas en libras por cada 1000 libras de fibra total producida (incluida la de desecho)
Acrílico, (solvente inorgánico, base húmeda)		
*Homopolímero	Promedio de 20.7 (sin control, intervalo de emisiones de 13.9 a 27.7)	Insignificante
*Copolímero	Promedio de 2.75 (sin control, intervalo de emisiones de 2.04 a 16.4)	Insignificante
Nylon 6 (extrusión térmica)		
*Segmentos de cuerda o en "staple"	3.93 (sin control)	0.01 (sin control)
*Filamento continuo secundario	0.45 (después de la recuperación, sin ella la emisión es de 1.39)	Insignificante
Nylon 66 (extrusión térmica)		
*Sin control	Promedio 2.13 (en aerosol, intervalo de 0.5 a 4.9, sumar 0.1 al promedio si se produce cuerda (tow) o en segmentos o "staple". 170% de los valores reportados si el proceso de polimerización es continuo y 80% de los valores si el proceso de polimerización es por lotes)	0.5 (de plantas que cuentan con operaciones de limpieza de equipo de formación de filamentos primarios)
*Con control	Promedio 0.31 (Intervalo de 0.1 a 0.6 produciendo filamento continuo secundario, sumar 0.2 al promedio si se produce cuerda (tow) o en segmentos (en "staple"). 170% de los valores reportados si el proceso de polimerización es continuo y 80% de los valores si el proceso de polimerización es por lotes)	0.1 (de plantas que cuentan con operaciones de limpieza de equipo de formación de filamentos primarios)
Poliolefinas (extrusión térmica)	5 (sin control)	0.01 (sin control)
Spandex (solvente base seca)	4.23 (después de recuperación)	Insignificante
Spandex (extrusión reactiva)	138 (después de recuperación mediante adsorción con carbón con una eficencia promedio de 83%, la eficiencia va del 95% al 63% en 18 meses)	Insignificante
Vynion (solvente base seca)	150 (después de recuperación)	Insignificante

Nota: La USEPA considera esta información como factores de emisión de tipo "C". Se agregaron comentarios y notas sobre los mismos en la tabla para facilitar su uso.

Ingredientes Farmacéuticos activos (APIs)

Recuadro 156. Compras de solventes y destino final de éstos (para estimación de emisiones de COVs) por empresas farmacéuticas. Con información de (USEPA, 1980)

solvente	Compra anual (Mg)	Emisiones al aire (%)	Emisiones al agua (%)	Incineración (%)	En desechos sólidos (%)	En Producto (%)	Densidad en lb/gal a 68ºF
Ácido acético	930	1	82	---	---	17	8.7

solvente	Compra anual (Mg)	Emisiones al aire (%)	Emisiones al agua (%)	Incineración (%)	En desechos sólidos (%)	En Producto (%)	Densidad en lb/gal a 68ºF
Anhídrido acético	1,265	1	57	--	--	42	9.0
Acetona	12,040	14	22	38	7	19	6.6
Acetonitrilo	35	83	17	--	--	--	6.6
Acetato de amilo	285	42	58	--	--	--	7.3
Alcohol amílico	1,430	99	99	--	--	1	6.8
Benceno*	1,010	29	37	16	8	10	7.3
Blendan (AMOCO)	530	---	--	--	--	100	SD
Butanol	320	24	8	1	36	31	6.8
Tetracloruro de carbono*	1,850	11	7	82	--	--	13.3
Cloroformo*	500	57	5	--	38	--	12.5
Ciclohexilamina	3,930	--	--	--	--	100	7.2
Orto diclorobenceno*	60	2	98	--	--	--	10.9
Dietilamina	50	94	6	--	--	--	10.9
Dietil carbonato	30	4	71	--	--	25	8.1
Dimetil acetamida	95	7	--	--	93	--	7.9
Dimetil formamida	1,630	71	3	20	6	--	7.9
Dimetilsulfóxido	750	1	28	71	--	--	11.1
1,4-Dioxano*	43	5	--	--	95	--	8.6
Etanol	13,230	10	6	7	1	76	6.6
Acetato de etilo	2,380	30	47	20	3	--	7.5
Bromuro de etilo	45	--	100	--	--	--	12.1
Etilen glicol	60	--	100	--	--	--	9.3
Eter etílico	280	85	4	--	11	--	6.0
Formaldehido*	30	19	77	--	--	4	Nota 2
Formamida	440	--	67	--	26	7	9.5
Freones	7,150	0.1	--	--	--	99.9	Nota 3
Hexano	530	17	--	15	68	--	5.5
Isobutiraldehído	85	50	50	--	--	--	6.6
Isopropanol	3,850	14	17	17	7	45	6.6
Isopropil acetato	480	28	11	61	--	--	7.3
Isopropil éter	25	50	50	--	--	--	6.0
Metanol	7,960	31	45	14	6	4	6.6
Metil cellosolve	195	47	53	--	--	--	8.7
Cloruro de metileno*	10,000	53	5	20	22	--	11.1
Metil etil cetona	260	65	12	23	--	--	6.7
Formeato de metilo	415	--	74	--	12	14	8.2
Metil isobutil cetona	260	80	--	--	--	20	6.7
Polietilen glicol 600	3	--	100	--	--	100	9.5
Piridina*	3	--	100	--	--	--	8.2
Mezcla de hexanos	1,410	29	2	69	--	--	5.6
tetrahidrofurano	4	--	--	100	--	--	7.4
Tolueno	6,010	31	14	26	29	--	7.2
Tricloroetano*	135	100	--	--	--	--	11.3
Xileno	3,090	6	19	70	5	--	7.2

Nota 1 La información anterior fue recopilada por 26 compañías asociadas a la PMA, correspondientes al 53% de las ventas totales del año 1975

Nota 2: Se vendió como solución acuosa con una concentración de 37 a 50% en peso de formaldehido.

Nota 3: Algunos freones son gases, otros son líquidos con una densidad de entre 12 y 14lb/gal

Explosivos (secundarios)

Recuadro 157. Emisión de contaminantes a la atmósfera, generados durante la quema abierta del TNT. Con información de (USEPA, 1983b).

Explosivo	Partículas	NOx	CO	COVs (no metánicos)
TNT	180.0	150.0	56.0	1.1

Nota: La USEPA califica esta información como factores de emisión, aunque advierte que fueron obtenidos mediante simulaciones de laboratorio con cantidades muy pequeñas, tratando de emular las condiciones de una combustión abierta mayor, dado que no es posible replicar las condiciones reales, su uso debe de ser con discreción.
Nota 2: Las unidades son en lb de contaminante por tonelada de TNT quemado.

Recuadro 158. Contaminantes emitidos a la atmósfera generados durante el proceso de producción de TNT por lotes. Con información de (USEPA, 1983b).

Proceso u operación.	Partículas	Óxidos de azufre (SO2)	Óxidos d nitrógeno (NO2)	Niebla ácida nítrica (100% HNO_3)	Niebla ácida sulfúrica (100% $H2SO_4$)
Reactor					
Recuperación de vapores	--	--	3 a 19 (12.5)	0.15 a 0.95 (0.5)	--
Recuperación de ácidos	--	--	0.5 a 68 (27.5)	0.005 a 137 (46)	--
Concentradores de HNO_3	--	--	8 a 36 (18.5)	--	0.15 a 13.5 (4.5)
Concentradores de H_2SO_4					
Precipitador electrostático (salida)	--	2 a 20 (7)	1 a 40 (20)	--	0.5 a 94 (32.5)
Precipitador electrostático con lavador	--	Despreciable	1 a 40 (20) (no afectados por el lavador)	--	2 a 3 (2.5)
Incinerador de aguas rojas					
Sin control	0.015 a 63 (12.5)	0.025 a 1.75 (1)	0.75 a 90 (13)	--	--
Con lavador húmedo	0.5	0.025 a 1.75 (1)	2.5	--	--
Salida (generación) de solución purificadora de Na_2SO_3	--	0.005 a 88 (29.5)	--	--	0.3 a 8 (3)

Nota: De los reactores de nitración se puede generar (y emitir) TNM t tolueno en cantidades muy pequeñas. La emisión de otros COVs puede provenir del sistema de manejo y recuperación de solventes (como emisiones fugitivas).
Nota 2: Los incineradores de aguas rojas eficientes se usa el valor mínimo y para aquellos poco eficientes el máximo

Recuadro 159. Contaminantes emitidos a la atmósfera generados durante el proceso de producción de TNT continuo. Con información de (USEPA, 1983b).

Proceso u operación.	**Partículas**	**Óxidos de azufre (SO2)**	**Óxidos de nitrógeno (NO2)**	**Niebla ácida nítrica (100% HNO_3)**	**Niebla ácida sulfúrica (100% $H2SO_4$)**
Reactor					
Recuperación de vapores	--	--	3.35 a 5 (4)	0.15 a 0.95 (0.5)	--
Recuperación de ácidos	--	--	0.5 a 2.25 (1.5)	0.005 a 0.015 (0.01)	--

Proceso u operación.	Partículas	Óxidos de azufre (SO2)	Óxidos de nitrógeno (NO2)	Niebla ácida nítrica (100% HNO_3)	Niebla ácida sulfúrica (100% $H2SO_4$)
Tratamiento de desechos					
Incinerador de aguas rojas	0.015 a 0.25 (0.13)	0.025 a 0.22 (0.12)	3 a 4.2 (3.5)	--	--

Nota: De los reactores de nitración se puede generar (y emitir) TNM t tolueno en cantidades muy pequeñas. La emisión de otros COVs puede provenir del sistema de manejo y recuperación de solventes (como emisiones fugitivas).
Nota 2: Los incineradores de aguas rojas eficientes se usa el valor mínimo y para aquellos poco eficientes el máximo

Recuadro 160. Contaminantes emitidos a la atmósfera generados durante el proceso de producción de nitrocelulosa. Con información de (USEPA, 1983b).

Proceso u operación.	Partículas	Óxidos de azufre (SO2)	Óxidos de nitrógeno (NO2)	Niebla ácida nítrica (100% HNO_3)	Niebla ácida sulfúrica (100% $H2SO_4$)
Reactores[1]	--	0.04 a 1 (0.7)	1.85 a 17 (7)	0.25 a 18 (9.5)	--
Concentrador de HNO_3	--	--	5 a 9 (7)	0.25 a 18 (9.5)	--
Concentrador de H_2SO_4	--	0.2 a 67 (34)	--	--	0.3
Tubos de ebullición	--	--	1	--	--

Nota 1. Para productos con bajo contenido de nitrógeno (12%), se usan los valores altos. Para productos con contenidos mayores se usa el valor menor

Ácido adípico

Recuadro 161. Emisiones de contaminantes a la atmósfera de la síntesis de ácido adípico (etapa de oxidación del ciclohexano para generar la mezcla "KA") con información de (USEPA, 2010b).

	COVs no metánicos	CO	CO2	CH4
Lavador de alta presión	7.0	25	14	0.08
Lavador de baja presión	1.4	9.0	3.7	0.05

Nota: todas las emisiones son en kg de contaminantes por Mg de ácido adípico.
Nota 2: La USEPA considera la información proporcionada como factores de emisión tipo "D".
Nota 3: Los COVs no metánicos pueden incluir etano, etileno, propano, butano, pentano y ciclohexano en concentraciones diferentes.

Recuadro 162. Emisiones de contaminantes a la atmósfera de la síntesis de ácido adípico (etapa de oxidación de la mezcla "KA" para generar ácido adípico) con información de (USEPA, 2010b).

	COVs no metánicos	CO	CO2	N2O	NOx	Partículas
Reactor de oxidación	0.28	0.25	60	290	7.0	NA
Vapores del ciclo de HNO_3	0.007	0.14	2.6	1.3	0.81	NA
Refinación del ácido	0.3	0	NA	NA	0.3	0.1[4]

	COVs no metánicos	CO	CO2	N2O	NOx	Partículas
adípico[3]						
Enfriamiento, secado y almacenamiento del ácido adípico	0	0	NA	NA	0	0.4[4]

Nota 1: todas las emisiones son en kg de contaminantes por Mg de ácido adípico.
Nota 2: La USEPA considera la información proporcionada como factores de emisión tipo "D".
Nota 3: La refinación del ácido adípico incluye operaciones de enfriamiento, cristalización y centrifugado
Nota 4: Son después del filtro de casa de bolsas, no se tiene información sobre su eficiencia

Anhídrido ftálico

Recuadro 163. Emisión de contaminantes a la atmósfera, provenientes de distintos puntos del proceso de síntesis del anhídrido ftálico partiendo del orto xileno. Con información de (USEPA, 1983c).

Etapa	Partículas	SOx	COVs no metánicos	CO
Corriente principal de proceso (venteo del condensador del reactor)				
Sin control	69	4.7	0	151
Lavador y oxidador térmico	3	4.7	0	6
Oxidador térmico	4	4.7	0	8
Oxidador térmico con generación de vapor	4	4.7	0	8
Pretratamiento				
Sin control	6.4	0	0	0
Con lavador y oxidador térmico	0.3	0	0	0
Con oxidador térmico	0.4	0	0	0
Destilación				
Sin control	45	0	1.2	
Con lavador y oxidador térmico	2	0	Menos de 0.1	0
Con oxidador térmico	2	0	Menos de 0.1	0

Nota 1: Las unidades kg de contaminantes por Mg de producto
Nota 2: Las emisiones de la destilación contienen anhídrido ftálico, maléico y acido benzoico
Nota 3: Las emisiones de partículas del pre tratamiento son de anhídrido ftálico

Recuadro 164. Emisión de contaminantes a la atmósfera, provenientes de distintos puntos del proceso de síntesis del anhídrido ftálico partiendo del naftaleno. Con información de (USEPA, 1983c).

Etapa	Partículas	SOx	COVs no metánicos	CO
Corriente principal de proceso (venteo del condensador del reactor)				
Sin control	28	0	0	50
Con oxidador térmico	6	0	0	10
Con lavador	0.3	0	0	50

Etapa	Partículas	SOx	COVs no metánicos	CO
Pretratamiento				
Sin control	2.5	0	0	0
Con oxidador térmico	0.5	0	0	0
Con lavador	Menos de 0.1	0	0	0
Destilación				
Sin control	19	0	5	0
Oxidador térmico	4	0	1	0
Lavador	0.2	0	Menos de 0.1	0

Nota 1: Las unidades kg de contaminantes por Mg de producto
Nota 2: Las emisiones no controladas de la destilación contienen anhídrido ftálico, maléico y naftaquinona
Nota 3: Las emisiones de polvos sin control de la corriente principal no incluyen los polvos del catalizador, que se controlan con ciclones con una eficiencia del 90 al 98%

Ácido Tereftálico

Recuadro 165. Emisiones a la atmósfera sin control para la manufactura del TPA crudo. Con información de (USEPA, 1995d).

Punto de emisión	Identificación de la corriente	COVs no metánicos	CO
Venteo del reactor	A	15	17
Venteo de operaciones de cristalización, separación y secado	B	1.9	NA
Unidad de destilación	C	1.1	NA
Movimiento de producto	D	1.8	2

Nota: Las unidades están en gramos de contaminante por kg de producto producido
Nota 2: La corriente de gases de movimiento de producto puede contener hasta 0.7g de TPA por kg de producto. Los COVs y CO se deben al uso de gas de salida del reactor usado para transporte.

Desengrasado con solventes (limpieza de superficies)

Recuadro 166. Factores de emisión de COVs no metánicos para operaciones de desengrasado con solventes. Tomado de (USEPA, 1981).

Periodo de operación	Pérdida per cápita
Anual	1.8kg
Diario	5.8g

Recuadro 167. Factores de emisión de COVs no metánicos para operaciones de desengrasado con solventes en frio en pequeña escala. Tomado de (USEPA, 1981).

Tipo de desengrasado	Actividad medida	Factor de emisión sin control
Todos (general)	Solvente consumido	1000kg/Mg
Limpieza en frio		
-Toda la unidad	Unidades en operación	0.30Mg/año/unidad
--Pérdida de solvente en residuos		0.165Mg/año/unidad
--Ejecución		0.075Mg/año/unidad

Tipo de desengrasado	Actividad medida	Factor de emisión sin control
--Evaporación del baño y el rociado		0.06Mg/año/unidad
-Toda la unidad	Superficie y ciclo de servicio	0.4kg/h/m2
Con vapor (abierto)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	9.5Mg/año/unidad
-Toda la unidad	Superficie y ciclo de servicio	0.7kg/h/m2
Vapor (en transporte)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	24Mg/año/unidad
Sin bullir (en transporte)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	47Mg/año/unidad

Recuperación de solventes

En el recuadro siguiente se da información sobre las emisiones a la atmósfera de sistemas de recuperación de solventes.

Recuadro 168. Emisión de COVs y partículas sólidas totales de la unidad de recuperación de solventes. Tomado de (USEPA, 1980)

Fuente de emisión	Contaminante	Factor de emisión[1] promedio (kg/ton)
Tiro del tanque de almacenamiento	COVs	0.01 (0.002 - 0.04)
Tiro del condensador	COVs	1.65 (0.26 - 4.17)
Chimenea del incinerador[3]	COVs	0.01
Chimenea del incinerador	PST	0.72 (0.55 - 1.0)
Emisiones fugitivas		
Derrame[3]	COVs	0.10
Carga	COVs	0.36 (0.00012 - 0.71)
Fugas	COVs	ND
Fuentes abiertas	COVs	ND

ND = No hay valores.
Nota 1 Todos los factores de emisión son para equipos de proceso sin control, excepto para las chimeneas del incinerador. Los promedios se obtienen del intervalo de valores disponibles. Los factores para estas fuentes están dados en término de kg/ton de solvente recuperado. Los intervalos están en paréntesis.
Nota 2 El tanque de almacenamiento es de techo fijo.
Nota 3 Solamente hay un valor disponible.

Niquelado

Recuadro 169. Emisiones a la atmósfera de contaminantes atrapados en neblinas formadas en el proceso electrolítico de niquelado con diferentes sistemas de control de emisiones. Adaptado de (USEPA, 2006b).

Proceso	Contaminante	Factor de emisión	
		(mg/A-hora)	(mg/m^3)
Tanque de galvanoplastia de níquel	Níquel	40.82	NA
- Con lavador húmedo	Níquel	NA	$1.534*10^{-2}$

Nota 1: La USEPA considera la información proporcionada como factores de emisión clase "E".

Cromado

Recuadro 170. Emisiones a la atmósfera de compuestos de cromo atrapados en neblinas ácidas formadas y partículas sólidas totales (formadas por gotas de neblina ácida) en el proceso de cromado, particularmente el de cromo duro y decorativo o brillante con diferentes sistemas de control de emisiones. Adaptado de (USEPA, 2006b).

Proceso	Clasificación como FE de la USEPA[4]	Factor de emisión	
		(mg/A-hora)	(mg/m^3)
Compuestos de cromo[2]			
Cromado duro	B	7.776	NA
-Con extractor de humedad	D	NA	0.321
-Con bolas de polipropileno	D	NA	0.962
-Con supresor de humos	D	NA	0.366
-Con supresor de humos y bolas de polipropileno	D	NA	$6.870*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado	D	NA	$4.809*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado, supresor de humos, bolas de polipropileno	D	NA	$5.954*10^{-3}$
-Con eliminador de niebla Chevron®	D	NA	0.202
-Con eliminador de niebla de malla	D	NA	$2.748*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado y eliminador de niebla de malla	E	NA	$7.328*10^{-5}$
-Con eliminador de niebla de malla compuesto	D	NA	$8.702*10^{-3}$
Cromado decorativo (cromo brillante)	D	2.138	NA
-Con supresor de humos	D	NA	$2.748*10^{-3}$
Partículas suspendidas totales[3]			
Cromado duro	C	16.2	NA
-Con extractor de humedad	E	NA	0.641
-Con bolas de polipropileno	E	NA	2.015
-Con supresor de humos	E	NA	0.779
-Con supresor de humos y bolas de polipropileno	E	NA	0.144
-Con lavador de lecho empacado	E	NA	0.1012
-Con lavador de lecho empacado, supresor de humos, bolas de polipropileno	E	NA	$1.260*10^{-2}$
-Con eliminador de niebla Chevron®	E	NA	0.41
-Con eliminador de niebla de malla	E	NA	$5.954*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado y eliminador de niebla de malla	E	NA	$1.534*10^{-4}$
-Con eliminador de niebla de malla compuesto	E	NA	$1.832*10^{-2}$
Cromado decorativo (cromo brillante)	E	4.471	NA
-Con supresor de humos	E	NA	$5.725*10^{-3}$

NA = Unidades no aplicables

Nota 1 Solamente para cromado de tanques. Los factores representan emisiones sin control a menos que se

señale otra cosa. Los factores de emisión basados en la entrada de energía total están en unidades de miligramos por Ampere-hora (mg/A-hora) y los factores basados en concentración están en unidades de miligramos por la capacidad en metros cúbicos del baño (mg/m^3). Para emisiones controladas, los factores basados en concentración deben ser usados cuando sea posible.
Nota 2 Compuesto casi totalmente de cromo hexavalente, y debe ser tratado como tal para propósitos de reporte.
Nota 3 Todo el material particulado para fuentes de cromado es probable que sea emitido como PM-10 y debe ser tratado como tal para el reporte. La información publicada en el recuadro anterior se basa en asumir que las emisiones de material particulado consisten totalmente de niebla de ácido crómico
Nota 4 En esta clasificación de la USEPA la "A" es el factor más confiable y la "E" es el menos,

Cobreado con cianuros

Recuadro 171. Emisiones a la atmósfera de contaminantes atrapados en neblinas formadas en el proceso electrolítico de cobreado con cianuro y sulfato (de Cu) con diferentes sistemas de control de emisiones. Adaptado de (USEPA, 2006b).

Proceso	Contaminante	Factor de emisión	
		(mg/A-hora)	(mg/m^3)
Baño de galvanoplastia de cianuro de cobre con eliminador de niebla de malla	Cianuro	NA	$6.183*10^{-3}$
Tanque de galvanoplastia de sulfato de cobre con lavador húmedo	Cobre	NA	0.185

Nota 1: La USEPA considera la información proporcionada como factores de emisión clase "E".

Anodizado de aluminio con ácido crómico

Recuadro 172. Emisiones a la atmósfera de compuestos de cromo atrapados en neblinas ácidas formadas y partículas sólidas totales (formadas por gotas de neblina ácida) en el proceso electrolítico de anodizado de aluminio con ácido crómico y con diferentes sistemas de control de emisiones. Adaptado de (USEPA, 2006b)

Proceso	Factor de emisión	
	Compuestos de cromo[2]	***Partículas suspendidas totales[3]***
	(mg/hora-m^2)	(mg/hora-m^2)
Anodizado con ácido crómico	1.4	2.9
-Con bolas de polipropileno	1.2	2.5
-Con supresor de humos	$4.48*10^{-2}$	$9.10*10^{-2}$
-Con supresor de humos y bolas de polipropileno	$1.75*10^{-2}$	$3.71*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado	$6.72*10^{-3}$	$1.40*10^{-2}$
-Con lavador de lecho empacado y supresor de humos	$5.25*10^{-4}$	$1.12*10^{-3}$
-Con eliminador de niebla de malla	$3.57*10^{-3}$	$7.70*10^{-3}$
-Con lavador de lecho empacado y eliminador de niebla de malla	$3.78*10^{-4}$	$7.70*10^{-4}$
-Con lavador húmedo, extractor de humedad y filtro de aire de alta eficiencia	$3.36*10^{-4}$	$7.0*10^{-4}$

Referencia: USEPA AP-42 Sección 12.20, 1996
Nota 1 Solamente para cromado de tanques. Los factores representan emisiones sin control a menos que se señale otra cosa. Los factores están en unidades de miligramos por hora por metro cuadrado de área superficial de tanque (mg/hora-m^2).

Nota 2 Compuesto casi totalmente de cromo hexavalente, y debe ser tratado como tal para propósitos de reporte.
Nota 3 Las partículas suspendidas totales incluyen material particulado filtrable y condensable, sin embargo, el material particulado condensable es probable que sea despreciable. Todo el material particulado para fuentes de cromado es probable que sea emitido como PM-10. Los factores estimados se basan en asumir que las emisiones de material particulado consisten totalmente de niebla de ácido crómico.
Nota 4 La información presentada sobre emisiones de compuestos de cromo es clasificada como "D" excepto para el eliminador de niebla de malla que es "E".
Nota 5 La información presentada sobre emisiones de partículas suspendidas es clasificada como "E"

Cadmiado

Recuadro 173. Emisiones a la atmósfera de contaminantes atrapados en neblinas formadas en el proceso electrolítico de cadmiado con diferentes sistemas de control de emisiones. Adaptado de (USEPA, 2006b).

Proceso	Contaminante	Factor de emisión	
		(mg/A-hora)	(mg/m^3)
Baño de galvanoplastia de cianuro de cobre con eliminador de niebla de malla	Cianuro	NA	$6.183*10^{-3}$
Tanque de galvanoplastia de sulfato de cobre con lavador húmedo	Cobre	NA	0.185
Tanque de galvanoplastia de cianuro de cadmio	Cadmio	2.592	NA
-Con eliminador de niebla de malla	Cianuro	NA	0.229
-Con eliminador de niebla de malla	Cadmio	NA	$3.206*10^{-4}$
-Con lavador de lecho empacado	Cianuro	NA	0.135
-Con lavador de lecho empacado	Cadmio	NA	$3.893*10^{-3}$
-Con lavador de lecho empacado	Amoniaco	NA	$9.618*10^{-2}$
Tanque de galvanoplastia de níquel	Níquel	40.82	NA
- Con lavador húmedo	Níquel	NA	$1.534*10^{-2}$

Nota 1: La USEPA considera la información proporcionada como factores de emisión clase "E".

Pérdidas de solución por arrastre (tratamientos de superficie)

Recuadro 174. Pérdidas por arrastre de las principales cubas de tratamiento químico/electroquímico de superficie utilizando bastidores como soporte utilizado. Tomado de (MMAMRM, 2009).

Tipo de baño	Arrastre en l/m^2 de superficie total de piezas planas	Arrastre en l/m^2 de superficie total de piezas conformadas
Cinc ácido	0.06	0.17
Cinc cianurado	0.05	0.14
Cobre ácido	0.05	0.14
Cobre cianurado	0.04	0.11
Níquel (Watts)	0.05	0.14
Cromo (200 a 250g/l)	0.05	0.14
Cromo (350 a 400g/l)	0.18	0.53
Latón cianurado	0.04	0.11
Plata cianurada	0.05	0.14
Desengrase (en general)	0.04	0.11
Decapado (en general)	0.04	0.11
Anodizado de aluminio	0.05	0.13

Tipo de baño	Arrastre en l/m^2 de superficie total de piezas planas	Arrastre en l/m^2 de superficie total de piezas conformadas
Mordentado de aluminio	0.08	0.19
Cromatizados y pasivados	0.04	0.11
Promedio	0.06	0.16

Vehículos automotores

Para estimar las emisiones de vehículos industriales (montacargas, grúas con motores de combustión interna, etc.) mediante factores de emisión, se requiere la siguiente información:

- potencia del motor o combustible utilizado,
- factor de carga,
- horas de uso durante el año de reporte (si se utiliza la potencia de motor).

La emisión para vehículos industriales se estima con base en la potencia del motor:

$$E_x = P * Top * FC * FE_x$$

donde:
E_x = emisión de x para un motor específico (kg/año).
P = potencia promedio del motor (kW).
Top = tiempo de operación del vehículo (horas/año).
FC = factor de carga según el tipo de equipo (adimensional).
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/kWh).

Los factores de emisión se pueden obtener del Apéndice B del *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008). Los factores de carga obtenidos de ese manual se muestran en la siguiente tabla:

Recuadro 175. Factores de carga para la estimación de emisiones de contaminantes provenientes de vehículos automotores (NPI, 2008)

Tipo de vehículo industrial	Factor de carga
Carro[1]	0.25
Autobús[1]	0.25
Camiones (vehículos pesados)	0.25
Montacargas	0.20
Tractor de cadenas	0.55
Tractor de ruedas	0.55
Tractor de ruedas equipado (Dozer)	0.55
Transportador de rasquetas	0.50
Niveladora	0.50
Cargadora de ruedas	0.50
Cargadora de cadenas	0.50
Camiones fuera de carreteras	0.50
Aplanadora	0.50

1 Usados en terreno escabroso o caminos poco marcados

Otro método de estimación es por medio de factores de emisión basados en el consumo de combustible*:*

$$E_x = FE_x * Q * FC$$

donde:
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/L o kg/kg).
Q = consumo anual de combustible (kg/año o L/año).

Estos factores también están disponibles en el *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008)*.*

Los factores de emisión presentados aquí y muchos otros de la USEPA se pueden consultar en la compilación de factores de emisión del WebFIRE, perteneciente a la USEPA (USEPA, 2012).

El usuario puede consultar además, los textos del AP42. La sección 6 y 8 para mayor información sobre factores de emisión, documentos de soporte y respaldo, referencias y otros detalles sobre la industria química inorgánica y orgánica. La sección 1 para operaciones de combustión, la 3 para fuentes estacionarias de combustión como turbinas y motores, la 4 para fuentes de evaporación, la sección 7 para instalaciones de almacenamiento, la 12 para metalurgia o alguna otra parte del AP42 según se requiera.

Se recomienda ampliamente que el usuario consulte directamente las referencias de donde se obtuvo esta información, tanto para obtener los factores de emisión a usar como para una mejor comprensión de lo que los autores ofrecen para así, aprovechar mejor esta herramienta.

Es posible que existan otras fuentes de factores de emisión, además de las mostradas y referidas en esta guía dada la gran diversidad de procesos, mejoras, modificaciones, investigación y desarrollo constante al respecto que podrían ser útiles para algún usuario en un momento dado.

ANEXO II

FACTORES DE EMISIÓN DE COMBUSTIÓN

Los siguientes factores de emisión son aplicables a todos los sectores industriales.

Equipos de combustión (factores del IPCC)

Los siguientes recuadros contienen información a manera de factores de emisión para estimar las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO_2, CH_4 y N_2O a partir de combustibles fósiles utilizados en equipos de generación de energía eléctrica y de calentamiento. La SEMARNAT utiliza estos factores para el cálculo de emisiones de gases de efecto invernadero. (Para otros contaminantes, se pueden usar otras fuentes, como el AP-42, secciones I y III)

Recuadro 176. Poder calorífico de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)[a]		
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	21-34	29	varía	9-15	12	
Carbón bituminoso	9-36	30	varía	4-15	13	
Carbón sub-bituminoso	11-29	21	varía	5-12	9	
Carbón de lignito	6-23	16	varía	3-10	7	
Carbón de coque	21-36	29		9-15	12	
Combustible patentado	14-33	30	varía	6-14	13	
BKB	8-23	21	varía	3-10	9	
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	38-55	51		16-24	22	
Gas natural seco	39-55	52		17-24	22	
Metano	-	55.6			23.9	
Etano	-	51.9			22.3	
Propano	-	50.4			21.7	
Butano	-	49.5			21.3	
Isobutano	-	49.5			21.3	
n-Butano	-	49.4			21.3	
Líquidos del gas natural	46-55	52	varía	20-24	22	
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	37-48	46	varía	16-21	20	
Gasolina de motor/petrol	46-48	47	47.2	20-21	20	20.3
Gasolina de aviación	47-50	48		20-22	21	

Tipo de combustible	(MJ/kg)[a] Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]	Miles de Btu/lb)[a] Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]
Destilado	43-49	46	45.6	19-21	20	19.6
Combustóleo No.1	43-46	46		19-20	20	
Combustóleo No.2	44-49	46		19-21	20	
Combustóleo No.4	45-47	46		19-20	20	
Destilado residual	39-48	43	42.3	17-21	19	18.2
Combustóleo No.5	39-47	43		17-20	19	
Combustóleo No.6	39-48	43		17-21	19	
Keroseno para jet	46-47	46.9	46.9	19.8-20.2	20.2	20.2
Keroseno (otro)	46-48	47	47.1	19.8-20.7	20	20.3
Coque de petróleo	29-42	33	32.6	12-18	14	14.0
Gas Licuado de Petróleo	45-53	50	49.8	19-23	22	21.4
Nafta	33-49	47	47.4	14-21	20	20.4
Asfalto/bitumen	41-43	42	42.3	18-19	18	18.2
Pitch	37-41	40		16-18	17	
Lubricantes	40-46	43	42.3	17-20	19	18.2
Ceras	44-47	46		19-20	20	
Aceite de pizarra bituminosa (“Shale oil”)	36-42	38	37.9	15-18	16	16.3
Pizarra bituminosa (“oil shale” o esquisto o lutita bituminosa)	5-12	10	9.9	2-5	4	4.3
Otros combustibles						
Peat[b]	13-21	16		5-9	7	
Plásticos de desperdicio	17-43	30		7-19	13	
Alquitrán	22-36	30	29.5	9-15	13	12.7
Combustible derivado de llantas	27-38	36		12-16	15	
Biomasa						
Madera (seca)	14-22	20	varía[f]	6-9	9	
Madera (húmeda)	6-14	11	varía[f]	3-6	5	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	14-19	16	varía[f]	6-8	7	
Licor negro	10-15	14		4-6	6	
Gas de vertedero[c]	9-24	13		4-10	6	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	9-24	13		4-10	6	
Biodiesel	38-44	40		16-19	17	
Turpentina	39-45	44		17-19	19	
Aceites vegetales	32-48	40		17-21	19	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO" y humedad en el gas.

[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas

[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo
[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines"·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa

Recuadro 177. Contenido de carbón de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	(kg C/GJ)			(lb C/Millón Btu)		
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Valor del IPCC[e]**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Valor del IPCC[e]**
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	25-30	27	25.5	58-70	63	59.2
Carbón bituminoso	22-26	24	24.5	51-60	56	57.0
Carbón sub-bituminoso	23-28	25	24.9	54-65	58	57.8
Carbón de lignito	23-29	26	26.2	53-67	60	60.9
Carbón de coque	26-38	29		60-88	67	
Combustible patentado	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
BKB	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	13-16	14		30-37	33	
Gas natural seco	13-16	14	13.8	30-37	33	32.0
Metano	-	13.5		-	31.3	
Etano	-	15.4		-	35.8	
Propano	-	16.2		-	37.7	
Butano	-	16.7		-	38.9	
Isobutano	-	16.7		-	38.9	
n-Butano	-	16.8		-	38.9	
Líquidos del gas natural	13-17	16	16.3	30-40	38	38.0
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Gasolina de motor/petrol	17-19	18	18.0	40-44	42	41.7
Gasolina de aviación	17.7-18.0	17.9		41-42	41.6	
Destilado	18-20	19	19.2	42-46	44	44.6
Combustóleo No.1	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.2	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.4	18-20	19		42-46	44	
Destilado residual	20-21	20.5	20.0	46-49	47.6	46.6
Combustóleo No.5	20-21	20.5		46-49	47.6	
Combustóleo No.6	20-21	20.5		46-49	47.6	
Keroseno para jet	18-19	18.5	18.5	42-44	43.0	43.1
Keroseno (otro)	18-19.5	18.6	18.6	42-45	43.3	43.3
Coque de petróleo	24-27	26	26.1	56-63	60	60.7

Tipo de combustible	(kg C/GJ) Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]	(lb C/Millón Btu) Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]
Gas Licuado de Petróleo	15-17	16	16.3	35-40	38	38.0
Nafta	17-19	19	19.0	40-44	44	44.2
Asfalto/bitumen	20-22	21	20.9	46-51	49	48.6
Pitch	20-21	21		46-49	49	
Lubricantes	18-21	19	19.0	42-49	44	44.1
Ceras	18-20	19		42-46	44	
Shale oil (líquido)	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Oil shale	24-29	28	27.6	56-67	65	64.2
Otros combustibles						
Peat[b]	25-28	27	27.5	58-65	63	63.8
Plásticos de desperdicio	19-26	22		44-60	51	
Alquitrán	20-22	21		46-51	49	
Combustible derivado de llantas	20-29	22		46-67	51	
Biomasa						
Madera (seca)	23-29	26		53-67	60	
Madera (húmeda)	23-29	26		53-67	60	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	23-29	26		53-67	60	
Licor negro	22-25	23		51-58	53	
Gas de vertedero[c]	-	13.5		-	31.3	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	-	13.5		-	31.3	
Biodiesel	19-24	21		44-56	49	
Turpentina	19-20	19		44-46	44	
Aceites vegetales	19-24	21		44-56	49	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO2 y humedad en el gas.

[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas

[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo

[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa

Recuadro 178. Factores de oxidación para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

combustible/Tipo de tecnología	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC
Combustibles basados en el carbón	91-100%	99%	98%
Calentadores nuevos		99%	
Calentadores viejos		98%	

combustible/Tipo de tecnología	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC
Calentadores Stoker		98%	
Combustibles basados en el gas natural	99-100%	100%	99.5%
Combustibles basados en el petróleo	97.5-100%	100%	99%
Motores de combustión interna de gasolina		100%	
Motores de combustión interna de diesel		99%	
Otros equipos de combustión		99%	
Otros combustibles	91-100%	99%	
Turba (peat)		99%	99%[a]
Plásticos de desecho		99%	
Alquitrán		99%	
Combustibles derivados de llantas usadas		99%	
Biomasa	90-100%	98%	
Madera (seca)		98%	
Madera (húmeda)		98%	
Leña (“Fuelwood” approx. 20% humedad)		98%	
Licor negro		98%	
Gas de vertedero[c]		100%	
Biogás de tratamiento de aguas[c]		100%	
Biodiesel		99%	
Turpentina		100%	
Aceites vegetales		99%	

[a] 99% para generar electricidad y <99% para uso comercial y residual

Recuadro 179. Factores de emisión para metano y óxido nitroso para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	CH_4		N_2O	
Tipo de combustible / Sector	**(kg/GJ)***	**(lb/Millón Btu)**	**(kg/GJ)**	**(lb/Millón Btu)**
Carbón				
Generación de energía	0.001	0.002	0.001	0.003
Manufactura y construcción	0.011	0.024	0.001	0.003
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.003
Residencial	0.316	0.734	0.001	0.003
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.001	0.003
Gas natural				
Generación de energía	0.001	0.003	0.000	0.000
Manufactura y construcción	0.006	0.013	0.000	0.000
Comercial / Institucional	0.006	0.013	0.000	0.000
Residencial	0.006	0.013	0.000	0.000
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.006	0.013	0.000	0.000
Petróleo				
Generación de energía	0.003	0.007	0.001	0.001

Tipo de combustible / Sector	CH_4		N_2O	
	(kg/GJ)*	(lb/Millón Btu)	(kg/GJ)	(lb/Millón Btu)
Manufactura y construcción	0.002	0.005	0.001	0.001
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.001
Residencial	0.011	0.024	0.001	0.001
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.011	0.024	0.001	0.001
Madera y pulpa de madera				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010
Carbón activado (Charcoal)				
Generación de energía	0.211	0.489	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.211	0.489	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.211	0.489	0.001	0.002
Residencial	0.211	0.489	0.001	0.002
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.211	0.489	0.001	0.002
Otros, biomasa y desechos				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010

* Al convertir unidades, puede ser necesario incrementar las cifras significativas para mantener la precisión del cálculo

Recuadro 180. Densidades para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Combustibles basados en el carbón								
Carbón de antracita								
Carbón bituminoso Carbón sub-bituminoso								
Carbón de lignito								
Carbón de coque Combustible patentado								
BKB								
Combustibles basados en el gas natural[c]								
Gas natural	0.6-0.9	0.7			0.037-0.055	0.043		
Gas natural seco	0.6-0.9	0.7			0.037-0.056	0.043		

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Metano	-	0.67				-	0.042	
Etano	-	1.3			-	0.079		
Propano	-	1.9				-	0.12	
Butano	-	2.5				-	0.16	
Isobutano	-	2.5				-	0.16	
n-Butano	-	2.5				-	0.16	
Líquidos del gas natural			0.42-0.54	0.47			3.5-4.5	3.9
Combustibles basados en el petróleo								
Petróleo crudo			0.7-0.9	0.8			5.8-7.5	6.7
Gasolina de motor/petrol			0.73-0.76	0.74			6.1-6.3	6.2
Gasolina de aviación			0.7-0.72	0.71			5.8-6.0	5.9
Destilados			0.82-0.95	0.84			6.8-7.9	7.0
Combustóleo No.1			0.82-0.85	0.84			6.8-7.1	7.0
Combustóleo No.2			0.82-0.85	0.85			6.8-7.1	7.1
Combustóleo No.4			0.91-0.95	0.93			7.6-7.9	7.8
Destilados residuales			0.93-1.03	0.94			7.8-8.6	7.8
Combustóleo No.5			0.93-0.95	0.94			7.8-7.9	7.8
Combustóleo No.6			0.89-1.01	0.94			7.4-8.5	7.8
Keroseno para jet			0.76-0.83	0.79			6.3-6.9	6.6
Keroseno (otro)			0.79-0.82	0.80			6.6-6.8	6.7
Coque de petróleo								
Gas LP			0.53-0.55	0.54			4.5-4.6	4.5
Nafta			0.75-0.82	0.77			6.3-6.8	6.4
Asfalto/bitumen								
Pitch								
Lubricantes			0.8-1.1	1.0			6.7-9.2	8.3
Ceras								
Shale oil (liquid)			0.96-1.00	1.0			8.0-8.3	8.3
Oil shale								
Otros combustibles								
Peat[b]								
Plásticos de desperdicio								
Alquitrán								
Combustible derivado de llantas								
biomasa								
Madera (seca)								
Madera (húmeda)								
Fuelwood (approx. 20% humedad)								

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Licor negro								
Gas de vertedero[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.075	0.056		
Biogás de tratamiento de aguas[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.076	0.056		
Biodiesel			0.96-1.00	0.85			6.9-7.2	7.0
Turpentina			-	0.87			-	7.2
Aceites vegetales			0.96-1.00	0.90			7.4-7.5	7.5

a Los valores de densidad son muy sensibles a los cambios en la temperatura y presión. Los valores mostrados son a temperatura ambiente y presión atmosférica estándar
b Seco a menos que se mencione lo contrario
c A temperatura ambiente y presión atmosférica estándar

La SEMARNAT utiliza los factores del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero. Para otros contaminantes se puede recurrir al AP42 Sección I "External combustión sources" y en la sección III "Stationary internal combustión sources". El compilado de factores de emisión del WebFIRE incluye a todos presentes en el AP42 y otros usados en donde se pueden consultar de forma rápida.

Emisión de dioxinas y Furanos (PNUMA)

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), división de Tecnología, Industria y Economía dentro del marco del Programa Interinstitucional para el manejo adecuado de los productos químicos (IOMC que es un acuerdo de colaboración entre el PNUMA, OIT, FAO, OMS, ONUDI, UNITAR y OCDE), publicó en diciembre del año 2005, el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos que muestra los resultados de estudios realizados para identificar y cuantificar la emisión de dioxinas y furanos en la industria mediante herramientas de cálculo como factores de emisión, mismos que se muestran a continuación (PNUMA, 2005).

Nota importante de las Naciones Unidas sobre la información presentada: Con el fin de evitar errores en el uso de esta información, es necesario que los usuarios lean y comprendan el documento fuente, (PNUMA, 2005), antes de utilizar la información de factores de emisión presentada en el mismo.

Recuadro 181. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de incineración de desechos. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo Cen.vol.	Residuo Cen.dep
1			**Incineración de desechos**						
	a		**Incineración de desechos sólidos municipales**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	3,500		NA	NA	0	75
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	500	15
		3	Combustión controlada, buen SCCA	30		NA	NA	200	7
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.5		NA	NA	15	1.5
	b		**Incineración de desechos peligrosos**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	35,000		NA	NA	9,000	
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	900	
		3	Combustión controlada, buen SCCA	10		NA	NA	450	
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.75		NA	NA	30	
	c		**Incineración de desechos médicos**						
		1	combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	40,000		NA	NA		200
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	3,000		NA	NA		20
		3	Combustión controlada en lotes, buen SCCA	525		NA	NA	920	
		4	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	d		**Incineración de agregados ligeros**						
		1	Combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	1,000		NA	NA	ND	ND
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	50		NA	NA		
		3	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	e		**Incineración de lodos de alcantarilla**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	50		NA	NA	23	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	4		NA	NA	0.5	
		3	Estado del arte, SCCA completo	0.4		NA	NA	0.5	
	f		**Incineración de desechos**						

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo Cen.vol.	Residuo Cen.dep
			de madera y de biomasa						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	100		NA	NA	1,000	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	10		NA	NA	10	
		3	Estado del arte, SCCA completo	1		NA	NA	0.2	
	g		**Combustión de carcasas de animales**						
		1	Hornos antiguos, por lotes, en lotes, sin/escaso SCCA	500		NA	NA		
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	50		NA	NA		
		3	Estado del arte, SCCA completo	5		NA	NA		

Recuadro 182. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de metales ferrosos y no ferrosos (incluye tratamientos superficiales en inmersiones calientes). Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
2			**Producción de metales ferrosos y no ferrosos**					
	a		**Sinterización de hierro**					
		1	Alto reciclado de desechos, incl. materiales contaminados por aceite	20	ND	ND	ND	0.003
		2	Escaza utilización de desechos, planta bien controlada	5	ND	ND	ND	0.003
		3	Alta tecnología, reducción de emisiones	0.3	ND	ND	ND	0.003
	b		**Producción de coque**					
		1	Sin limpieza del gas	3	0.06	ND	ND	ND
		2	SCCA con postcombustión/retención del polvo	0.3	0.06	ND	ND	ND
	c		**Plantas de producción de hierro y acero y fundiciones**					
			Plantas de hierro y acero					
		1	Chatarra sucia, pre tratamiento de la chatarra, controles limitados	10	ND	ND	NA	15
		2	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión y filtro de tela	3	ND	ND	NA	15
		3	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión, hornos BOF, EAF	0.1	ND	ND	NA	1.5

Cat.	Subcat.	Sub categorías de fuentes Clase		Vía posible de liberación (µg EQT/t) Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		4	Altos hornos con SCCA	0.01	ND	ND	NA	ND
			Fundiciones					
		1	Cubilote de aire frío o tambor rotatorio sin SCCA	10	ND	ND	ND	ND
		2	Tambor rotatorio, filtro de tela	4.3	ND	ND	NA	0.2
		3	Cubilote de aire frío, filtro de tela	1	ND	ND	NA	8
		4	Cubilote de aire caliente u horno de inducción, filtro de tela (fundería)	0.03	ND	ND	NA	0.5
			Plantas de galvanizado por inmersión en caliente					
		1	Instalaciones sin SCCA	0.06	NA	NA	NA	ND
		2	Instalaciones sin etapa de desengrasado, buen SCCA	0.05	NA	NA	NA	2,000
		3	Instalaciones con etapa de desengrasado, buen SCCA	0.02	NA	NA	NA	1,000
	d		**Producción de cobre**					
		1	Sec. Cu - tecnología básica	800	ND	ND	ND	630
		2	Sec. Cu - bien controlada	50	ND	ND	ND	630
		3	Sec. Cu - control óptimo de PCDD/PCDF	5	ND	ND	ND	300
		4	Fundición y moldeado de Cu/aleaciones de Cu	0.03	ND	NA	NA	ND
		5	Cu primario, bien controlado, con alimentación de materiales secundarios	0.01	ND	NA	NA	ND
		6	Fundición primaria de cobre sin alimentación de materiales secundarios	ND	ND	NA	NA	NA
	e		**Producción de aluminio**					
		1	Procesamiento de chatarra de Al, tratamiento mínimo de material de entrada y simple retención del polvo	150	ND	NA	NA	200
		2	Tratamiento la chatarra bien controlado, buen SCCA	35	ND	NA	NA	400
		3	Tratamiento la chatarra bien controlado, filtro de manga, inyección de cal	5	ND	NA	NA	100
		4	Proceso optimizado para el abatimiento de PCDD/PCDF	1	ND	NA	NA	100
		5	Secado de virutas, raspaduras (plantas simples)	5	ND	NA	NA	NA
		6	Desengrasado térmico, horno rotativo, postcombustión, filtro de manga	0.3	NA	NA	NA	NA

Cat.	Subcat.	Sub categorías de fuentes		Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
		Clase		Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		7	Plantas de aluminio primario puro	ND	NA	NA	NA	ND
	f		**Producción de plomo**					
		1	Producción de Pb a partir de chatarra separadores de batería de PVC	80	ND	NA	NA	ND
		2	Producción de plomo a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 algún SCCA	8	ND	NA	NA	5
		3	Producción de Pb a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 en hornos modernos, con depurador	0.5	ND	NA	NA	ND
		4	Producción de plomo primario	0.3	ND	NA	NA	ND
	g		**Producción de zinc**					
		1	Horno sin ningún control de polvo	1,000	ND	NA	NA	ND
		2	Hornos de briquetado en caliente/rotativos, control básico	100	ND	NA	NA	ND
		3	Controles de contaminación completos,	5	ND	NA	NA	ND
		4	Fusión del zinc	0.3	ND	NA	NA	ND
		5	Producción de zinc primario	ND	ND	NA	NA	ND
	h		**Producción de bronce y latón**					
		1	Eliminación térmica de aceites de las virutas	2.5	NA	NA	NA	NA
		2	Hornos de fundición simples	10		NA	NA	ND
		3	Chatarra mezclada, hornos de inducción, filtros de tela	3.5	ND	NA	NA	125
		4	Equipos sofisticados, como hornos de inducción con SCCA	0.1	ND	NA	NA	ND
	I		**Producción de magnesio**					
		1	Producción mediante termo tratamiento de MgO/C en Cl_2; sin tratamiento del efluente, deficiente S CCA	250	9,000	NA	ND	0
		2	Producción mediante de MgO/C en Cl_2, control completa de la contaminación	50	24	NA	ND	9,000
		3	Proceso de reducción térmica	3	ND	NA	NA	ND
	j		**Producción térmica de metales no ferrosos (ej. Ni)**					
		1	Chatarra contaminada, simple o ningún SCCA	100	ND	ND	ND	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		2	Chatarra limpia, buen SCCA	2	ND	ND	ND	ND
	l		**Trituradora (p.ej. automóviles)**					
		1	Plantas de desguaces de metales	0.2	NA	NA	ND	ND
	m		**Recuperación térmica de cobre de cables**					
		1	Quema de cables a cielo abierto	5,000	ND	ND	ND	ND
		2	Horno básico con postcombustión y depurador húmedo	40	ND	NA	ND	ND
		3	Quema de motores eléctricos y zapatas de freno, etc.; dotado de postcombustión	3.3	ND	NA	ND	ND

Recuadro 183. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de energía y calefacción. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/TJ)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
3			**Generación de energía y calefacción**					
	a		**Centrales eléctricas de combustibles fósiles**					
		1	Calderas de energía que queman conjuntamente desechos/ combustible fósil	35	ND	NA	NA	ND
		2	Calderas de energía que queman carbón	10	ND	NA	NA	14
		3	Calderas de energía que queman aceite pesado	2.5	ND	NA	NA	ND
		4	Plantas de generación de energía que queman esquisto bituminoso	1.5	ND	NA	NA	ND
		5	Calderas de energía que queman aceite ligero/ gas natural	0.5	ND	NA	NA	ND
	b		**Centrales eléctricas de biomasa**					
		1	Calderas alimentadas por biomasa (ex. madera)	500	ND	NA	NA	ND
		2	Calderas alimentadas por madera limpia	50	ND	NA	NA	15
	c		**Combustión de gas proveniente de rellenos sanitarios, biogás**					
		1	Calderas que queman gas de relleno/biogás, motores/turbinas/antorchas, quema con llama	8	ND	NA	NA	NA
	d		**Combustión de biomasa para uso doméstico (calefacción, cocina)**					ng EQT/kg cenizas

		1	Estufas alimentadas por madera contaminada/ biomasa	1,500	ND	NA	NA	1,000
		2	Estufas alimentadas por madera virgen/biomasa	100	ND	NA	NA	10
	e		**Calefacción doméstica-combustibles fósiles**					ng EQT/kg cenizas
		1	Estufas que queman carbón con alto contenido de cloro	15,000	ND	NA	NA	30,000
		1	Estufas que queman carbón	100	ND	NA	NA	5,000
		2	Estufas que queman petróleo	10	ND	NA	NA	NA
		3	Estufas que queman gas natural	1.5	ND	NA	NA	NA

Recuadro 184. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
4			**Producción de productos minerales**					
	a		**Hornos de cemento**					
		1	Hornos de ejosa vertical	5	NA	NA	ND	ND
		2	Hornos antiguos húmedos, temperatura del PES>300 °C	5	NA	ND	ND	NA
		3	Hornos húmedos, temperatura PES/FT de 200 °C a 300ºC	0.6	NA	ND	ND	NA
		4	Hornos húmedos, temperatura de PES/FT <200ºC y todos los tipos de hornos secos con pre calcinador/pre calentador, temperatura <200ºC	0.05	NA	ND	ND	NA
	b		**Cal**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	10	ND	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.07	ND	ND	ND	ND
	c		**Ladrillos**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	d		**Vidrio**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.015	NA	ND	ND	ND
	e		**Cerámica**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	f		**Mezclado de asfalto**					
		1	Planta de mezclado sin depuración de gases	0.07	NA	ND	ND	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		2	Planta de mezclado con filtro de tela, depurador húmedo	0.007	NA	ND	ND	0.06
	g		**Procesamiento de esquistos bituminosos**					
		1	Fraccionamiento térmico	ND	ND	ND	ND	ND
		2	Pirolisis de esquistos bituminosos	0.003	NA	ND	0.07	2

Recuadro 185. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales.Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
5			**Transportes**					
	a		**Motores de 4 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	2.2	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	0.1	NA	NA	NA	NA
		3	Combustible sin plomo, con catalizador	0.00	NA	NA	NA	NA
	b		**Motores de 2 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	3.5	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	2.5	NA	NA	NA	NA
	c		**Motores diesel**					
		1	Motores diesel	0.1	NA	NA	NA	ND
	d		**Motores de aceite pesado**					
		1	Todos los tipos	4	NA	NA	NA	ND

Recuadro 186. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de combustión a cielo abierto.Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
6			**Procesos de combustión a cielo abierto**					
	a		**Quemas/fuegos de biomasa**					
		1	Incendios forestales	5	ND	4	NA	ND
		2	Incendios de praderas y brezos	5	ND	4	NA	ND
		3	Quema de residuos agrícolas (en el campo), impactados, en condiciones deficientes de combustión	30	ND	10	NA	ND
		4	Quema de residuos agrícolas (en el campo), no impactados	0.5	ND	10	NA	ND
	b		**Incendios, quema de desechos, incendios de vertederos, incendios industriales, incendios accidentales**					
		1	Incendios de vertederos	1,000	ND	600	NA	600

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		2	Incendios accidentales de viviendas, fábricas	400	ND	400	NA	400
		3	Quema no controlada de desechos domésticos	300	ND	600	NA	600
		4	Incendios accidentales de vehículos (por vehículo)	94	ND	18	NA	18
		5	Quema de madera a cielo abierto (construcción/demolición)	60	ND	10	NA	10

Recuadro 187. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
7			**Producción de químicos y bienes de consumo**					
	a		**Fábricas de pasta y papel***					
			Calderas (per tonelada de pulpa))					
		1	Calderas de licor negro, quema de lodos y madera	0.07				NA
		2	Calderas de cortezas solamente	0.2				50
			Descargas acuosas y productos					
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibras no madera, impactadas		ND		30	ND
		2	Proceso kraft, antigua tecnología (Cl2)		4.5		8	4.5
		3	Proceso kraft, tecnología mixta		1		3	1.5
		4	Papeles/pastas al sulfito, antigua tecnología		ND		1	ND
		5	Proceso kraft, moderna tecnología (ClO_2)		0.06		0.5	0.2
		6	Papel al sulfito, nueva tecnología (ClO2, TLC)		ND		0.1	ND
		7	Pasta reciclada		ND		1	ND
		8	Papeles reciclados provenientes de desechos de papel contaminados		ND		10	
		9	Papeles/pulpas recicladas de papeles modernos		ND		3	ND
	b		**Industria química**					
			Pentaclorofenol (PCP)					
		1	Producción europea/americana (cloración de fenol con Cl_2)				2,000,000	
		2	Producción china (termólisis de HCH)				800,000	
		3	PCP-Na				500	
			Bifenilos policlorados (BPC)					
		1	Poco clorado, como Clophen A30, Aroclor 1242				15,000	
		2	Clorado medio, como Clophen A40, Aroclor 1248				70,000	

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		3	Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254				300,000	
		4	Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260				1,500,000	
			Plaguicidas clorados					
		1	Acido, 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), puro				7,000	
		2	2,4,6-triclorofenol (2,4,6-PCPh)				700	
		3	Dichlorprop				1,000	
		4	Acético, 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)				700	
		5	Eter, 2,4,6-trichlorofenil-4'-nitrofenilo (CNP = cloronitrofen)					
			Antiguo tecnología				300,000	
			Nueva tecnología				400	
			Cloroanilo					
		1	*p*-cloroanilo por cloración de fenol				400,000	
		2	*p*-cloroanilo por hidroquinona				100	
		3	Colorantes con base de cloroanilo (antiguo proceso, clase 1)				1,200	
		4	*o*-cloroanilo por cloración de fenol				60,000	
			Clorobencenos					
		1	p-diclorobencenos	ND	NA	NA	39	ND
		2	o-diclorobencenos	ND	NA	NA	0	ND
		3	1,2,4-Triclorobenceno	ND	NA	MA	0	3,000
			Producción de cloro alcali					
			Producción de cloro alcali usando ánodos de grafito	NA	NA	NA	NA	1,000
			ECD/VCM/PVC					
		1	Antigua tecnología, EDC/VCM/PVC		1	NA		ND
		2	Plantas modernas, EDC/VCM/PVC	0.4	0.5	NA	0.03	10
		3	Plantas modernas, PVC solamente	0.0003	0.03	NA	0.1	0.2
	c		**Industria de petróleo**					
		1	Todos tipos (antorchas) (µg EQT/TJ)**	8	NA	NA	NA	ND
	d		**Plantas textiles**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	100	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	0.1	ND
	e		**Plantas de cuero**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	1,000	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	10	ND

*Los factores de emisión se refieren a toneladas de pulpa secadas por aire (tSA)
*expresado en TJ. El factor de emisión en base al volúmen de gas quemado, es de 0,0003 µg TEQ/m³

Recuadro 188. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo (complemento). Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categoría	Vía posible de liberación (µg EQT/t)	
				Agua (pg EQT/L)	Residuo (µg EQT/t lodos)
7	a		Industria de pulpa y papel *Liberaciones al agua*		
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibra distinta de madera, tratamiento con PCP	300	ND
		2	Proceso Kraft, tecnología antigua (Cl_2)	70	100
		3	Tecnología mixta (TLC pero parcialmente Cl_2 en la primer etapa)	15	30
		4	Papeles al sulfito, tecnología antigua (libre de cloro)	2	ND
		5	Proceso Kraft, tecnología moderna (ClO_2)		10
		6	Papeles al Sulfito, nueva tecnología (ClO_2,TLC)		ND
		7	Pasta termo mecánica		
		8	Papel reciclado de desecho de papel contaminado*	30	30
		9	Papel reciclado de papeles modernos	ND	ND

Recuadro 189. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de varios tipos. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
8			**Varios**					
	a		**Secado de biomasa**					
		1	Madera limpia	0.007	NA	ND	0.1	ND
		2	Forraje verde	0.1	NA	ND	0.1	ND
		3	Biomasa tratada con PCP o de otra manera	10	NA	ND	0.5	ND
	b		**Crematorios**					
		1	Sin control (por cremación)	90	NA	ND	NA	NA
		2	Control intermedio (por cremación)	10	NA	ND	NA	2.5
		3	Control óptimo (por cremación)	0.4	NA	ND	NA	2.5
	c		**Ahumaderos**					
		1	Combustión de madera tratada combinada de desechos	50	NA	ND	ND	2,000
		2	Combustible limpio, sin postcombustión	6	NA	ND	ND	20
		3	Combustible limpio, con postcombustión	0.6	NA	ND	ND	20
	d		**Residuos de limpieza en seco**					

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		1	Textiles pesados, tratados con PCP, etc.	NA	NA	NA	NA	3,000
		2	Textiles normales	NA	NA	NA	NA	50
	e		**Consumo de tabaco**					
		1	Cigarros puros (por unidad)	0.3	NA	NA	NA	NA
		2	Cigarrillos (por unidad)	0.1	NA	NA	NA	NA

Recuadro 190. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de disposición final. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
9			**Manejo de desechos**		µg TEQ/m³			µg TEQ/m³
	a		**Lixiviado de rellenos**					
		1	Desechos peligrosos*	NA	0.2	NA	NA	50
		2	Desechos non peligrosos*	NA	0.03	NA	NA	6
	b		**Desagües de cloacas y tratamiento**					
		1	Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA				
			Sin evacuación de lodo	NA	0.005	NA	NA	1,000
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	1,000
		2	Ambiento urbano					
			Sin evacuación de lodo	NA	0.002	NA	NA	100
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	100
		3	Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	10
	c		**Vertido al agua**					
			Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA	0.005	NA	NA	NA
			Ambiento urbano	NA	0.0002	NA	NA	NA
			Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	NA
	d		**Compostado**					
		1	Todas las fracciones orgánicas	NA	NA	NA	100	NA
		2	Desechos de jardín, cocina	NA	NA	NA	15	NA
		3	Materiales verdes; ambientes no impactados	NA	NA	NA	5	NA
	e		**Eliminación de desechos de aceites**					

*Sin remoción de lodos. Los lodos que se pierden en el sistema de canales o se remueven tienen que ser estimados. No hay una formula general para esta estimación.

Recuadro 191. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos generados en puntos calientes en la industria. Tomado de (PNUMA, 2005).

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Producto (µg EQT/t)
10			**Identificación de puntos calientes**	
	a		**Sitios de producción de sustancias orgánicas cloradas**	
		1	Clorofenoles y derivados de PCB	
		2	Otras sustancias orgánicas cloradas	
	b		**Lugares de producción de cloro**	
		1	Con electrodos de grafito	
		2	Sin electrodos de grafito	
	c		**Preparación de fenoles/plaguicidas clorados**	
	d		**Lugares de aplicación de plaguicidas contaminados por dioxina**	
	e		**Fabricación de madera**	
		1	Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	
		2	Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	
	f		**Fabricación de madera**	
			Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	15,000
			Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	70,000
			Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254	300,000
			Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260	1,500,000
		1	Con derrames	
		2	Sin derrames	
	g		**Vertidos de desechos/residuos de categorías 1-9**	
	h		**Lugares de accidentes importantes**	
	i		**Dragado de sedimentos**	

DESARROLLO DE FACTORES DE EMISIÓN

PROTOCOLO GENERAL

Un factor de emisión es una herramienta para estimar la emisión de contaminantes al medio ambiente, generados durante un proceso productivo o actividad. Este factor, usualmente un número, relaciona una cierta cantidad de uno o más contaminantes liberados al medio ambiente con otro valor que a su vez se involucra un aspecto del proceso productivo o actividad realizada. En muchos casos, los usuarios de estos factores asumen que estos factores son un promedio de emisiones a largo plazo de las instalaciones o puntos de emisión de alguna categoría.

Para ciertas actividades, las emisiones se estiman a partir de ecuaciones empíricas. En el caso típico, éstas relacionan variables independientes de la fuente a sus emisiones. Dependiendo del criterio del usuario, estas herramientas pueden ser clasificadas como factores de emisión o no, la USEPA por ejemplo si los clasifica como tales aunque son relativamente pocos comparados con los primeros pues

requieren de una mayor inversión y tiempo, por lo que sus resultados deben de valer la pena al estimar emisiones, cosa que no siempre se consigue. Otras herramientas de estimación tienen una mayor precisión y exactitud en la estimación de emisiones son los balances de materia y energía, consideraciones de ingeniería y modelos matemáticos generalmente aplicados a un programa de cálculo, estas herramientas en algunos casos, pueden simplificar su contenido hasta generar factores de emisión como los antes descritos, haciendo la estimación más simple y manteniendo un nivel de exactitud y precisión aceptables o incluso buenos.

Puesto que la generación de factores de emisión es una tarea que no puede generarse sin la participación de las personas involucradas en el proceso o actividad que genera emisiones, como investigadores, diseñadores, constructores, operadores entre otros. Las autoridades involucradas en la generación de políticas ambientales, (que también se relacionan con las económicas y sociales), alientan a dichas personas a participar. Todos pueden hacerlo (incluso deben hasta cierto punto), usualmente aquellos que operan los procesos o actividades generadoras, son los que más frecuentemente, en colaboración con alguna autoridad, generan estas herramientas por estar directamente en contacto con la fuente y lidiar con los diferentes aspectos de ella, entre ellos el ambiental. (Al menos lo mínimo pedido por las regulaciones ambientales actuales).

Para generar factores de emisión en una empresa, proceso o actividad que genera emisiones contaminantes, se tiene que hacer un esfuerzo que muchas veces está muy relacionado con el conocimiento y control del proceso productivo (generador de emisiones). El contar con un buen control y administración muchas veces hace más fácil es generar estos factores, a continuación se dan una serie de recomendaciones para que una empresa pueda contribuir con factores de emisión que mejoren la estimación de emisiones de contaminantes.

Política ambiental

Esta tarea consiste en fijar una política ambiental en la empresa que realiza el proceso o actividad generadora de emisiones, es decir, la empresa tiene que tomar una decisión sobre que tan importante es el aspecto ambiental es para ella y de qué forma va a empujarla (comunicación interna, asignación de responsabilidades, presupuestos, metas y objetivos, fechas límite, medición de avances) y manifestarla en hechos concretos (resultados cuantificables preferentemente).

Decisión

Para la generación de factores de emisión, muchas veces es necesario hacer un espacio en la política antes citada para la generación de herramientas de estimación de emisiones, en primera instancia para medir las propias y así poder detectar áreas de oportunidad y determinar medidas para mejorarlas. En segunda, para aportar la información generada y ayudar a la autoridad y a otras empresas para hacer estimaciones de emisión de contaminantes y/o mejorar las existentes.

Por lo general, las empresas de transformación (sector químico, metalúrgico, minero, petrolero entre otras) tienen actualmente una serie de políticas como la ambiental, la económica, de manejo de recursos, personal tecnología, entre muchas otras que se relacionan unas con otras, en donde se puede incluir este esfuerzo (si es que no se hace ya) o mejorarlo, por ejemplo para revisar los factores existentes, actualizarlos, publicarlos etc.

En algunas casos, el personal de investigación, ingeniería o algún otro, puede tener parte del trabajo hecho (incluso sin una política explicita de la compañía) por la naturaleza de sus responsabilidades, lo que hace que el trabajo más rápido, fácil y en ocasiones más barato.

Obtención de información

Ya que hay la decisión de hacer esta aportación, lo primero consiste en recolectar toda la información disponible al respecto, es decir, la información del proceso, de contaminantes que se puedan generar, los estudios que se han realizado (del proceso o actividad propia u otras similares), la información de instituciones dedicadas al medio ambiente (Como la USEPA de los Estados Unidos de América, los documentos del NPI de Australia, los documentos BREF de la Unión Europea y generados (a partir de los BREF) por cada país (España y Alemania han desarrollado guías particulares para sus necesidades) entre otras (Canadá, Japón etc.).

Definición de un candidato para factor de emisión

A partir del análisis de la información, se determina que factores de emisión vale la pena generar. Esta decisión puede estar en función de los siguientes criterios:

1. De un área de oportunidad en las listas de factores de emisión existentes (USEPA, NPI, BREF, etc.) ya sea para generar uno no existente para el caso particular de la empresa o para mejorar actualizar algunos otros. Sobre todo para contaminantes regulados local, nacional o internacionalmente y/o particularmente agresivos para la salud humana y/o el medio ambiente en general,
2. Según la posibilidad de generar dados apropiados para el trabajo (o existencia de éstos), dependiendo de cuestiones técnicas,
3. Según los recursos económicos, humanos y tecnológicos estimados para la generación del trabajo.

Realización

Esta etapa depende de las previas y será en función a lo que se haya determinado, las actividades a realizar pueden ser desde la implementación de una bitácora de registro de emisiones clara y confiable con el posterior análisis matemático hasta la definición de un plan de muestreo, asignación de personal y recursos, contratación de expertos (particulares o con las autoridades correspondientes) y/o empresas para diversas tareas (equipo de muestreo adicional, laboratorios certificados).

Para validad, o incluso publicar el factor en algún documento oficial (como el AP42 de la USEPA), es importante tomar en cuenta los protocolos que el editor de dicho documento toma en cuenta para poder incluirlo y clasificarlo, la clasificación consiste en darle un valor de confianza o solidez para ser utilizado o no por un tercero y para poder, en algún momento, tener una idea o incluso un cálculo de la incertidumbre de los estimados de emisiones.

Nota: La validación de la forma de calcular o estimar emisiones es importante porque esta información es de interés para autoridades reguladoras de emisiones en todos los niveles y sirve para determinar políticas ambientales que buscan beneficiar a todos, por lo que es sumamente recomendable que se tomen en cuenta disipaciones de estos organismos (SEMARNAT, USEPA, NPI, BREF etc.)

Análisis de datos

Ya que se han obtenido los dados, o en algunos casos, se ha implementado el sistema de obtención de ellos (como los monitoreos continuos en línea), ahora se tiene que elegir un protocolo adecuado para generar el factor de emisión, esta forma depende mucho del tipo de información generada, se pueden usar desde promedios aritméticos hasta ajustes de datos (regresiones polinomiales, logarítmicas, comparación de poblaciones etc.).

En el caso de que se esté haciendo un balance de materia y/o energía del proceso, los resultados de estos análisis sirven para poder afinar sus resultados, darles mayor solidez y en ocasiones a partir de estos balances, hacer factores de emisión.

Si se tiene algún algoritmo de cálculos de ingeniería o incluso un modelo matemático (implementado de alguna forma), los análisis sirven para comparar las predicciones hechas por estas herramientas con la realidad y afinar sus parámetros. En los últimos casos (balances, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos) por lo general el esfuerzo y costo del esfuerzo es mucho mayor al de solo generar factores de emisión, además la planeación de actividades suele ser considerablemente diferente (y algunas veces mucho más compleja) aunque se espera que los resultados sean notablemente más exactos y precisos.

En algunos casos, las herramientas muy precisas y exactas de estimación de emisiones no son más adecuadas que los factores de emisión para otras empresas que tienen procesos similares ya que requieren de más información, de un mayor conocimiento del proceso y muchas veces, aunque sean procesos similares, se tienen particularidades que el primer proceso (el que generó la herramienta) tiene o no respecto al segundo (el que tiene la empresa que quiere usar la herramienta), por lo que si del balance, cálculos de ingeniería o modelo matemático se pueden derivar factores de emisión más generales, la aportación a la comunidad es más útil.

Igual que en el caso anterior, es importante que el análisis de la información sea el adecuado para poder publicar el factor de emisión. Algunas instituciones como la

EPA revisan los protocolos de análisis de datos (adecuados o aprobados) para publicar el factor de emisión y calificarlo.

Determinación de la herramienta (usualmente el valor del factor de emisión)

Ya con los análisis hechos adecuadamente se determina el valor del factor de emisión, se hace la clasificación (en el caso de la USPEA por lo pronto), se integra la documentación correspondiente de apoyo y de ser posible se compara con resultados de otros procesos similares.

Muchas veces, las instituciones ambientales (como la USEPA) toman los datos o "factores" (previamente escogidos) de distintas empresas o plantas con algún proceso o actividad similar para hacer un análisis más grande y determinar un factor más general. De ser el caso, este proceso se documenta también para hacerlo accesible al que requiera conocer como fue obtenido el factor de emisión en cuestión y determinar si es útil o no a sus intereses o al menos saber que tan confiable es.

Responsabilidad asociada al uso de factores de emisión generados por el usuario

Puesto que la generación de factores de emisión generados por la industria puede llegar a representar un conflicto de intereses al ser las emisiones de contaminantes (particularmente de algunos) un aspecto regulado y cuyo control y prevención puede implicar inversiones cuantiosas, es que se anima al industrial a ser responsable con su desarrollo y uso. También por este motivo es que instituciones como la USEPA tienen un sistema de reporte que documenta el desarrollo de estos factores de emisión para uso particular del que los creó (al menos) conocido como WebFIRE mediante el ERT (Electronic Reporting Tool). En México no existe todavía una estructura similar aunque si se le pide a la empresa que justifique con la SEMARNAT la estimación de sus emisiones y en este caso, la forma en que se desarrollo el factor de emisión propio.

En los Estados Unidos de América el mecanismo tiene un grado mayor de institucionalización y se describe brevemente ya que algo de su sistema se puede tomar como ejemplo (con las debidas proporciones y considerando las diferencias entre los dos países).

El ERT del WebFIRE es una aplicación hecha en Microsoft Access® hecha por la USEPA para ayudar a las empresas a planear y reportar los resultados de pruebas y monitoreos de emisiones (incluidos los enfocados a desarrollar factores de emisión). Esta aplicación reemplaza la planificación manual, la compilación de información y la elaboración del reporte, y las evaluaciones de calidad de los datos. Si es usado adecuadamente, el ERT también facilita la coordinación entre la empresa o instalación generadora de emisiones, el consultor o contratista encargado de las pruebas y la agencia de regulación (por ejemplo para cumplimiento y demostraciones) en la planificación y preparación de las pruebas de emisión. En la

página de la USEPA están disponibles estas herramientas, que incluyen una versión en Microsoft Excel® del ERT y una lista de métodos de prueba de la USEPA.

El ERT documenta la siguiente información clave; parte de ella la requieren los métodos de prueba para fuentes (de contaminantes) estacionarios.

- Especificación del SCC (que es un código que describe su actividad industrial. Algunas empresas en México lo usan),
- Información del proceso sobre entradas de aire o venteos,
- Tasas de flujo durante la prueba,
- Descripciones de la fuente, unidad de proceso y sistemas de control asociados a la prueba,
- Fallos o anomalías de la operación del proceso durante la prueba,
- Diagrama de flujo del proceso,
- Lugares de muestreo,
- Métodos de prueba utilizados,
- Desviaciones hechas a partir de los métodos utilizados,
- Flujos de salida y concentraciones de contaminantes.

En el caso de México existen trámites que piden esta información para estudios de emisiones y hay empresas que los hacen que están debidamente capacitadas y acreditadas para apoyar a las generadoras (de emisiones). Sin embargo, para el asunto de generar factores de emisión todavía hay que trabajar y lo hecho por la USEPA puede servir de apoyo.

ANÁLISIS DE DATOS PARA LA GENERACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN

Una vez que se tiene la información de las pruebas de emisión, es necesario contar con una serie de herramientas para garantizar que la información sea filtrada y manejada adecuadamente con el fin de generar el factor de emisión deseado. A continuación se presentan varios protocolos usados por la USEPA para analizar la información generada (en corridas de prueba, operación normal etc.) y poderla manejar adecuadamente.

Procedimientos para manejar datos que están por debajo del límite inferior de detección de la prueba

En algunos casos, el resultado de las emisiones de un proceso o actividad, no es una tasa de emisión de algún contaminante, sino una determinación en la que el contaminante “objetivo” no se encuentra presente ni sobre el límite mínimo de detección (LMD) del método de laboratorio utilizado. El LMD es la concentración mínima de una sustancia que puede ser medida y reportada con un nivel de confianza (estadística) determinada de que se encuentra presente en una concentración mayor a cero. Cada método o análisis tiene un LMD según sus características. Para este tipo de análisis, el nivel de confianza pedido es del 99% (de ahí que la USEPA tenga una lista de métodos de prueba). En otras palabras, el

LMD es la cantidad (o concentración) más pequeña de una sustancia que el método analítico puede distinguir de cero con el nivel de confianza especificado, de la lectura producida por una muestra “blanco” o muestra de control.

El LMD es un parámetro estadístico y no químico ni fisicoquímico. Un LMD puede variar de una sustancia a otra y de un proceso de muestreo y análisis a otro. La variabilidad se debe a los analistas involucrados en el proceso, los equipos, sustancias químicas y procedimientos de control y aseguramiento de calidad empleados. En cada corrida es importante que se conozca el LMD definido con el intervalo de confianza seleccionado para poder procesar adecuadamente los resultados que están debajo de éste. Llamados DLD (debajo del límite de detección) para fines de este documento.

La USEPA ha desarrollado procedimientos específicos para los casos en donde algunos o todos los resultados recopilados de las pruebas o mediciones son DLD y posiblemente se incluyan en un juego de datos a usarse para desarrollar un factor de emisión. Estos son los siguientes.

Recuadro 192. Criterios usados por la USEPA para manejar colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión, que contienen datos por debajo del límite de detección de la prueba analítica usada. Con información de la USEPA

Tipo de colección de datos	**Procedimientos para manejar los datos**
En la colección de datos todos están DLD	No se determina un factor de emisión; Se reporta que el factor esta DLD y el valor del LMD se agrega a los comentarios
La colección de datos contiene algunos valores DLD. Si el total de valores, después de eliminar aquellos superfluos, es de10 o menos	El factor de emisión se calcula usando los valores por encima del límite de detección y usando ½ del LMD para cada valor DLD siempre y cuando el ½ del LMD es igual o menor al dato más alto de la colección. Cuando el ½ del LMD es mayor al valor más alto de la colección. El valor DLD es excluido
La colección de datos contiene datos DLD y después de eliminar aquellos superfluos, es de 11 o más.	Se excluyen del cálculo todos los valores DLD. Se toman en cuenta los demás

La USEPA considera que cada valor en una lista se integra como el promedio de al menos 3 corridas o tomas. Por lo que una colección de 10 valores o datos proviene de 30 muestras individuales. Esto es importante tomando en cuenta el teorema del límite central que dice a grandes rasgos que si se tienen 30 o más muestras individuales, la distribución de éstas se asemeja a una distribución normal (en caso de que esta distribución describa a la población) en cuyo caso las características estadísticas son fácilmente identificables y confiables.

El término “corrida” se refiere concretamente al tiempo requerido para recolectar la muestra y a la cantidad de contaminante emitido en ese tiempo. El término “prueba” se refiere al tiempo en el cual se realizan corridas separadas se realizan. (Generalmente son 3) así como al promedio aritmético del contaminante emitido en ese periodo de tiempo.

Procedimientos para determinar valores fuera de tendencia

Después de que una colección de datos se ha seleccionado para ser la base del desarrollo de factores de emisión y el análisis de valores DLD se ha realizado, es necesario hacer una serie de pruebas que identifiquen valores en la colección de datos que no se conforman o integran en la tendencia o patrón establecido por los otros considerados (Llamados “outliners” en inglés). Varias de estas pruebas estadísticas están incorporadas al WebFIRE de la USEPA.

Los datos de emisiones por lo regular forman distribuciones logarítmicas normales, por lo tanto, es razonable suponer que las pruebas estadísticas para determinar valores fuera de patrón son las adecuadas para la mayoría de los casos y que las correspondientes colecciones de datos obtenidas forman distribuciones logarítmicas normales a las que se les pueden aplicar las siguientes pruebas.

La prueba Q de Dixon se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 3 a 6 intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales. La prueba de Grubbs se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 7 o más intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales.

La USEPA en su aplicación WebFIRE utiliza una alfa de “0.20” lo que quiere decir que está dispuesta a correr un riesgo del 20% de rechazar un valor válido. Para fines de generación de factores de emisión, la USEPA sugiere incluir todos los valores de corridas individuales (incluso aquellos considerados por otros como fuera de patrón si es que los valores aun son identificables) en el cálculo de los promedios de pruebas antes de aplicar la prueba de valores fuera de patrón.

De forma general, el WebFIRE de la USEPA aplica el siguiente algoritmo. Si se tienen 3 o menos valores, no se hace la prueba de valores fuera de patrón ya que el análisis estadístico no puede determinar valores fuera de patrón para una muestra tan pequeña. Si hay de 3 a 6 valores en la colección de datos candidata a evaluar un factor de emisión, se aplica la prueba de Q de Dixon para detectar los valores fuera de patrón. Si hay 7 o más datos para el análisis, se utiliza la prueba de Grubbs para identificar los valores fuera de patrón. Para aplicar las pruebas antes mencionadas, se requieren de colecciones de datos que tengan logaritmos naturales ya que éstos son los que se usan en los cálculos.

Prueba de Dixon

La ecuación básica de esta prueba estadística es la siguiente:

$$Q_{EXP} = \frac{X_2 - X_1}{X_N - X_1}$$

Donde la "Q_{exp}" es el valor calculado a partir de la colección de datos experimentales. "N" es el número de valores que integran la colección de datos, arreglados en orden ascendente. "X_1" es el primer valor en la colección (ordenada), "X_2" es el segundo valor en la colección, "X_N" es el último valor en la colección. (los valores $X_{i...n}$ son en logaritmos naturales o base "e").

El valor de cada Q_{exp} se compara con la Q_{crit} que se encuentra en tablas de referencia para un nivel de confianza del 80% (para este caso, pues α=0.20) según el número de elementos o valores "N". Si $Q_{exp} > Q_{crit}$ entonces el valor (que es el logaritmo natural del promedio de 3 corridas por lo general) es considerado como fuera del patrón que el resto establece.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de datos y la prueba de Q de Dixon se repite hasta que ya no los haya o queden 3 datos. Cuando la colección de datos esté libre de estos valores, se puede proseguir con la generación del factor de emisión (el WebFIRE en este caso lo calcula, en muchos casos como un promedio de los dados que queden).

La prueba de Grubbs se define como:

$$G = \frac{MAX_1^N \left| Y_i - Y_{Avg} \right|}{s}$$

Donde "G" es el valor estadístico de la prueba, Y_{avg} es el promedio aritmético de la colección de datos, Yi es el valor i de la prueba y "s" es la desviación estándar de la colección. Si la G obtenida con la colección de datos candidata a generar un factor de emisión es mayor que la calculada mediante la siguiente ecuación, entonces la hipótesis de existencia de valores fuera de patrón es aceptada (o la hipótesis de no existencia de valores fuera de patrón es rechazada).

$$G > \frac{(N-1)}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}{N-2+t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}}$$

Donde la $t_{(\alpha/(2N),\ N-2)}$ representa el valor superior crítico de una distribución "t" con N-2 grados de libertad y un nivel de significancia de α/2N.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de valores y según el número de valores que queden se decide que hacer. Menos de 6 valores se aplica la prueba de Q de Dixon, 7 o más se repite la prueba hasta que no se encuentren valores fuera de patrón.

Desarrollo de factores de emisión y procedimientos de caracterización de la calidad de los datos a emplear

Dentro de procedimientos del WebFIRE de la USEPA para generar factores de emisión, está el determinar qué valores de los recolectados son los más adecuados para incluirse en el cálculo del factor de emisión y se basa en dos premisas:

1.- Se prefieren datos de alta calidad sobre los de baja,
2.- Se prefieren más datos sobre los menos.

Los conceptos anteriores se aplican y combinan con dos procedimientos estadísticos simples que derivan en el enfoque usado por el WebFIRE de la USEPA para asignar una calificación de calidad al factor de emisión derivado. Estas calificaciones (o caracterizaciones) de la calidad indican que tan bien el factor de emisión generado representa el promedio de las emisiones de una actividad o proceso industrial particular. Los conceptos son los siguientes:

1. ITR (Individual Test Rating) Es un parámetro que indica la calidad de los reportes de las pruebas de emisiones de una fuente (que puede ser una empresa perteneciente a una actividad industrial contaminante o una chimenea de una sola empresa). El valor se asigna con base en el nivel de documentación disponible en el reporte de la prueba (de emisiones) entregada a la autoridad (en este caso la USEPA), el uso y apego a los métodos de referencia aplicables (de la USEPA) o en su defecto, al uso de otros métodos con presión y exactitud iguales o mejores a los anteriores (bien documentados), y a la operación (del proceso) y sistemas de control de emisiones en condiciones representativas. El valor del ITR va de 0 a 100 (peor a mejor).

   La evaluación de ITR se hace en dos partes, en la primera se revisa solamente que tan completa es la información mediante una lista de revisión, se asignan puntos cada aspecto pedido en el reporte (descripción de la locación de la prueba, descripción detallada de las condiciones de muestreo etc.) y el total de puntos obtenidos se divide entre el total posible y el resultado se multiplica por 0.75.

   Posteriormente, el estado revisa la información (la USEPA) y asigna puntos adicionales si la información es correcta, entendible y adecuada, o quita puntos si no lo es (contiene errores, está incompleta etc.). Al final se suman los puntos obtenidos (y sustraídos), se divide el resultado entre el total máximo posible y el resultado se multiplica por 0.25 y se suma a los primeros. Así la calificación máxima del ITR es de 100 puntos. En los documentos de la USEPA se pueden ver más detalles si es necesario, en este documento solo se explica el procesamiento con fines de tomar lo que sea aplicable en México para el desarrollo de factores de emisión.

2. CTR (Composite Test Rating) Es básicamente un promedio ponderado que sirve como indicador de calidad de los grupos de reportes de pruebas. En otras palabras, sirve para evaluar que tanto sirve un determinado grupo de datos para generar un factor de emisión que busca ser representativo de ellos (el grupo de datos puede ser la serie de valores como FE de distintas plantas (industrias) de una actividad industrial determinada (SCC).

3. FQI (Factor Quality Index) Es un indicador numérico que indica que tan bueno es un dato (en este caso puede ser un FE obtenido en alguna fuente) para representar a toda la población. Este factor se puede comparar al error estándar del promedio ($s/(N)^{1/2}$) que básicamente indica el nivel de confianza que se puede esperar al estimar un promedio (en este caso un dato, un FE de una fuente en particular) de una serie de muestras obtenidas de una población. Entre más pequeño sea el valor del error estándar, el promedio será más representativo de esa colección de muestras y por ende de la población (suponiendo que fueron adecuadamente tomadas, evaluadas etc.). Para el caso del FQI el valor mínimo asociado con las pruebas de emisiones (que lo generan) indica que dichas fuentes son las más adecuadas para derivar un factor de más calidad, con mayor precisión y exactitud para representar a las fuentes que operan en condiciones representativas. La forma de disminuir el FQI es mediante el aumento de la calidad de las pruebas aportadas y mediante el aumento del número de éstas.

4. Nivel de calidad de factores de emisión. Es un criterio de la USEPA que se asigna a partir de los cálculos anteriores para discriminar los resultados. Se tienen 3 áreas que son:
5.
   - Altamente representativo, se asigna a los factores con el valor del FQI más bajo,
   - Moderadamente representativo, se asigna a los factores con valores de FQI intermedios,
   - Pobremente representativo se asigna a factores con los valores más altos del FQI.

6. Criterio de límites. Se refiere a las condiciones específicas para determinar hasta qué punto se le asigna un criterio de calidad a un factor de emisión. Según la experiencia de la USEPA al generar factores de emisión, las siguientes ecuaciones determinan los límites de las zonas de calidad de los factores de emisión.

Recuadro 193. Resumen de las ecuaciones que determinan las fronteras entre los diferentes niveles de calidad de los FE analizados con poblaciones de más de 15 fuentes y con 15 o menos. Tomada de la USEPA.

Número de fuentes…	**Ecuaciones de frontera entre diferentes niveles de calidad**	
	Frontera entre pobre y moderadamente representativo	**Frontera entre moderada y altamente representativo**
Más de 15	FQI=0.5774 $N=30{,}000CTR^{-2}$	FQI=0.3015 $N=11{,}000CTR^{-2}$
15 o menos	FQI=1.0 $N=30{,}000CTR^{-2}$	FQI=0.5774 $N=30{,}000CTR^{-2}$

El criterio es permitir el desarrollo de factores de emisión altamente representativos mediante pruebas muy bien documentadas, soportadas y verdaderamente representativas sin tener que cargar con un número excesivo de ellas.

Procedimiento

Los siguientes pasos resumen el cálculo específico y el proceso de caracterización de la información, llevados a cabo por la USEPA a través de WebFIRE para calcular o revisar un factor de emisión.

- Se agrupan las colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión por contaminante, actividad industrial (SCC) y tipo de dispositivo de control de emisiones. Los siguientes pasos se realizan por estos grupos (contaminante/SCC/Sistema de control),
- La colección de datos se somete al análisis de DLD y posteriormente al de valores fuera de patrón (outliners),
- La colección de datos se ordena en orden descendente por ITR como criterio primario y por valor como criterio secundario,
- Se calcula el CTR de cada combinación de datos potencialmente a incluir en el cálculo del factor de emisión. Por ejemplo, si la lista tiene 20 elementos (pruebas, valores medios provenientes de distintas empresas de la misma actividad industrial etc.) se calculan 19 CTR, empezando con los dos primeros datos, luego con los siguientes 3, luego con los siguientes 4, hasta incluir los 20. (el CTR del primero se puede hacer aunque no tiene mucho sentido para este análisis).

  La forma de calcular cada CTR es la siguiente:

$$CTR_n = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{ITR_i} \right)^2}{N} \right]^{-0.5}$$

  Donde CRT es el “Composite Test Rating” que asigna un valor de calidad al conjunto de datos analizados para ser usados en la generación de un factor de emisión. ITR es el “Individual Test Rating” que dice que tan bien documentado y soportado esta cada valor utilizado (que tan bueno es cada dato aportado por cada empresa del mismo SCC para el mismo contaminante) y “N” es el número de datos (“FE” individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado (se ve claramente en la lista de elementos ordenados, el elemento de ITR mayor tiene una N de 1, el segundo de 2 etc.).

- Ahora se calcula el FQI con cada CTR calculado previamente, esto indica que tan bueno es esa colección de datos para generar un FE mejor. La ecuación es la siguiente:

$$\text{FQI} = \frac{100}{(\text{CTR})\text{N}^{1/2}}$$

Donde el CTR es el “Composite Test Rating” asociado a la lista conformada desde el elemento 1 (el de mayor ITR) hasta el correspondiente a ese CTR analizado. La “N” es el número de datos (“FE” individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado.

- El factor de emisión se calcula tomando en cuenta todos los datos que sirvieron para calcular el FQI más bajo. Esto incluye a todos aquellos datos con el ITR mayor al punto donde se obtuvo el FQI más bajo, que se localiza (de existir) antes de aquel (punto o dato) en donde FQI se incrementa de nuevo. Los valores que están ubicados posteriormente a esta inflexión no se toman en cuenta en el cálculo del factor de emisión. La USEPA tiene distinción entre colecciones de datos de 16 o más y 15 o menos ya que en la clasificación de actividades industriales (emisoras de contaminantes) existen algunas que tienen 15 o menos empresas que generan contaminantes.

Nota: Estos procedimientos estadísticos se pueden aplicar a distintos niveles, la USEPA los usa para obtener factores de emisión a partir de valores promedio (FE “locales” o particulares de una planta o empresa) de actividades industriales del mismo SCC, contaminante y sistema de control.

Procedimiento estadístico para determinar combinaciones de datos validas

Al hacer factores de emisión con frecuencia, se hace necesario revisar periódicamente los ya existentes para corregirlos o mejorarlos (si es necesario). Para ello es necesario determinar si una nueva colección de datos puede ser combinada con otra ya existente. Los procedimientos estadísticos aplicables se deben usar con cautela y estudiando caso por caso, principalmente para determinar con claridad si la nueva colección de datos corresponde al mismo tipo de emisiones, con las mismas unidades, controles, proceso productivo y condiciones de operación que la colección previa. Los procedimientos estadísticos por si solos no pueden hacer esta diferenciación que es crucial para obtener factores de emisión de calidad.

Cuando se determina que una colección de datos puede integrarse a otra, entonces ambas se integran para formar una colección mayor conocida como “pool”. Los valores contenidos en un pool son preferidos sobre los individuales (de una sola colección de datos) ya que son más adecuados para estimar la varianza de la población original. En algunos casos un valor simple (como el promedio de una prueba de emisiones) se compara con otros valores. Bajo estas circunstancias, el valor simple debe de ajustarse a múltiples valores para tener suficientes datos para calcular la varianza.

La forma más simple de determinar si una colección nueva puede combinarse con una previa es mediante una prueba de “t de student”. Siempre y cuando se haya determinado que las listas tienen las características adecuadas para ser combinadas. El procedimiento seguido por la USEPA es el siguiente.

- Conseguir toda la información de las pruebas de emisión, de ser posible, obtener los valores de las pruebas de las corridas individuales, no solo de la prueba (que usualmente es el promedio de 3 corridas diferentes) y usar los valores de las corridas para hacer la prueba. Si solo se tiene el valor de la prueba, este valor se usa 3 veces para representar el valor de cada corrida,
- Se hace la hipótesis nula (los promedios de las dos colecciones de datos son iguales) y la alterna (los promedios de las dos colecciones no son iguales),
- Se hace la prueba de la t de Student a las dos colecciones asumiendo varianzas diferentes. Para ello se busca la "$t_{crítica}$" con un valor de 0.2 de significancia (20% de riesgo de no incluir un dato válido) y según el numero de grados de libertad (número de valores o elementos de cada colección menos 1). Si el resultado de la prueba es mayor al valor crítico, se asume que las dos colecciones no tienen promedios iguales y por lo tanto no deben ser combinadas. En caso contrario ($t_{prueba}<=t_{crítica}$) entonces si se pueden combinar,
- Al formar la nueva colección de datos combinados (llamada ahora "pool") se pueden hacer los análisis de valores DLD y de valores fuera de patrón para prepararla para procesos posteriores.

ANEXO III

RESUMEN DE LA GENERACIÓN DE CONTAMINANTES EN EL SECTOR QUÍMICO

De la recopilación de información de procesos y operaciones conexas utilizadas en el sector químico, se obtiene el siguiente recuadro que resume la generación de contaminantes y su correspondiente emisión a diferentes medios.

Recuadro 194. Resumen de la generación de contaminantes, el medio al que se emiten y presencia de sustancias RETC, en la industria química

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
CLORO ÁLCALI				
Celda de membrana y General	Acidificación de la salmuera. (CO_2). Procesado y almacenamiento de Cl_2 (CO_2, Cl_2, CCl_4, N_2, H_2, O_2, neblinas ácidas)	Filtrado del circuito de salmuera. (Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, CCl_4, CCl_3H, CCl_2H_2, C_2Cl_4) Procesado y almacenamiento de Cl_2 (agua de lavado de neblinas ácidas con sulfatos)	Lodos del circuito de salmuera (tienen contaminantes similares al filtrado) Lodos de la celda electrolítica, (dioxinas y furanos si se usan electrodos de grafito) Lodos de ablandamiento de agua (sales, metales) Procesado del Cl_2 (H_2SO_4 gastado, CCl_4 gastado) Procesado álcalis (filtros gastados)	CO_2, Ni, Cr, CCl_3H, CCl_2H_2, dioxinas y furanos
Celda de mercurio	Adicionalmente puede haber restos de Hg	Adicionalmente, en el filtrado del circuito de salmuera, puede haber restos de Hg	Adicionalmente, en el lodo del circuito de salmuera, puede haber restos de Hg	Hg
Celda de diagrama	Adicionalmente puede haber restos de asbestos	Adicionalmente puede haber restos de asbestos	Adicionalmente puede haber restos de asbestos en lodos. Lodos de ablandamiento de agua (sales, metales)	asbestos
AMONIACO Y DERIVADOS				
Amoniaco	Gas de purga (CO, SO_2, COT, NH_3, CO_2, NOx,)			CO_2
Urea (y NH_4NO_3 como coproducto)	Formación de la solución y conc. (NH_3, CO_2, partículas) Adición de aditivos (CH_2O,	Aguas de desecho (urea, DQO, NH_3, nitratos)		CO_2, CH_2O

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	CH_3OH, metilen diurea) Granulado (partículas)			
HNO_3	Gases de cola (NOx, N_2O)			N_2O
NH_4NO_3	Neutralizadores, evaporadores, granuladores, secadores, enfriadores, recubrimiento, carga. (HNO_3, NH_3, partículas)			
$(NH_4)_2SO_4$	Secadores principalmente (COVs, partículas)			
ÁCIDOS INORGÁNICOS				
HCl (Subproducto de cloración de CxHy)	HCl	Soluciones ácidas (HCl)		
H_2SO_4	Gases de cola (SO_2, CO_2, CO, nieblas ácidas)	Aguas de purgas, lavadores etc. (Fe, Pb, Ni, As, Cd, Cr, Zn, Cu, Hg, N_{tot}, DQO, SO_4)	Catalizador gastado y presente en filtros. (como V_2O_5, sales de álcali, impurezas diversas) Cenizas de descomposición de ácido gastado	CO_2 Pb, Ni, As, Cd, Cr, Hg
HF ($CaSO_4$ como subproducto)	Secadores de fluoesparita y op neumáticas, manejo de CaO, (partículas), manejo de $CaSO_4$ (partículas). Gases de cola (partículas, SiF_4, SO_2, F^-, CO_2)	Purgas, destilación, lavadores. (SO_4, F^-, pH ácido)	$CaSO_4$ (como desecho, contiene residuos de H_2SO_4, HF, F^-, otros contaminantes)	
H_3PO_4 (proceso húmedo)	Reactor, evaporador, filtro de banda (con o sin bomba de vacío) sedimentación de yeso (SiF_4, HF, P_2O_5)	Agua de lavadores, condensadores (PO_4^{-3}, F^-, Cd, Hg, As y otros metales pesados	$CaSO_4$ (con contaminantes como PO_4^{-3}, F^-, Cd, Hg, As, Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, La, Ce, Nd, Pr, Ra, Po	Cd, Hg, As, Pb, Ni, Cr
HCN	Gases de cola (CO_2, NOx, H_2O, COTs, CH_4, NH_3,	Aguas de purificación de HCN y NH_3 (NH_3, As, Ba,	Lodos de purgas de tanques, y de filtros con contaminantes similares	CO_2, CH_4, Acrilonitrilo, CN, Cd, Cr, Pb,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	cianuros, más los introducidos por el combustible de la antorcha)	Cd, Cr, Pb, Ag, Hg, acetonitrilo, acrilonitrilo, CN	a los encontrados en las descargas de agua.	Ag, Hg
FOSFATOS INORGÁNICOS				
Superfosfatos	Descarga, alimentación, mezclado, granulación, curado (partículas) Mezclado en reactor, granulado, (SiF_4, HF, F^-, PO_4^{-3}, hexano, CH_2O, MEK, estireno, Pb, Hg, benceno, tolueno, elementos radioactivos)	Agua de lavadores de etapa de mezclado, granulación, curado (pH básico, fósforo total, NH_4, F^-, Cd, Hg, Zn, DQO)		CH_2O, Benceno, estireno, Pb, Hg, tolueno,
$NH_4(H_2PO_4)$	Reactor, Granulador-amoniacador, (HF, SiF_4, F-, partículas de $NH_4(H_2PO_4)$, NH_3) Secador (directo) y enfriador (NH_3, F, partículas de $NH_4(H_2PO_4)$, NH_3, otros gases como CO_2, CO, SOx, NOx según el combustible usado). Tamizado, movimiento y triturado (partículas)	Aguas de lavado de gases de proceso	Lodos de purga de equipos y de sistemas de control	CO_2
Fertilizantes compuestos	Neutralización (NH_3). A lo largo del proceso (F^-, HCl, partículas)	Aguas de lavado de gases de proceso (P, N, pH ácido, NH_3, NO_3^{-1}, NO_2^{-1}, F-, Cd)		Cd
STPP	Neutralización (CO_2). Concentrado, secado, calcinado (F^-, PO_4^{-3}, S^{-2}, partículas con P_2O_5 mas otros según el combustible usado como CO_2,	Aguas de lavadores de proceso	$CaSO_4$ (con otros sulfatos). Otras impurezas (sales, residuos de minerales)	CO_2

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	CO, NOx, COVs, SO_2, etc.)			
$CaHPO_4$ vía ácido fosfórico	Venteo de mezclador, reactor y secador (partículas, F^-)	Aguas de desecho (F^-)	Polvos recuperados por ciclones de secado y reacción ($CaHPO_4$)	
$CaHPO_4$ vía roca de fosfato	Secado (F^-, otras partículas)	Decantado (F-, $CaCl_2$, o Cd, As, Pb, Hg, Cr, Cu Ni, Zn sustancias radioactivas)	Tortas de filtrado (metales, restos de producto, F-, sustancias radioactivas).	Cd, As, Pb, Hg, Cr, Ni,
OTROS SÓLIDOS INORGÁNICOS DE GRAN VOLUMEN DE PRODUCCIÓN				
Na_2CO_3, $NaHCO_3$, CO_2 (proceso solvay)	Manejo de MP, kilns, densificación, manejo de producto (partículas, con C, $CaCO_3$, Al_2O_3, SiO_2 etc.) Kilns (CO, CO_2, NOx, SO_2, Precipitación y filtración (NH_3) Torres de lavado de gases, de carbonatación (H_2S, CO_2, CO)	Aguas de desecho de la destilación (sólidos precipitables que contienen Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Ca pH alcalino,v OH^-, SO_4^{-2}, NH_3) Agua de la purificación de la salmuera ($CaCO_3$, $Mg(OH)_2$)	Finos de piedra caliza ($CaCO_3$, SiO_2, $Al2O_3$) Sólidos separados del apagador (sales, minerales), usualmente reciclado al kiln	CO_2, H_2S, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg,
Na_2CO_3 (proceso trona)	Múltiples etapas (partículas)			
Jabón	Olores (grasas, sales, ácidos). Mezclado, secado y empacado (partículas)	Purgas, destilados de desecho (DQO principalmente)	Glicerina cruda (subproducto)	
Detergentes	Torre de secado (CO2, partículas, alcoholes parafínicos, amidas, otros COVs) Manejo, mezclado, transporte, adición (polvos)	Escasas	Lotes rechazados, polvos recolectados	
Acetileno (vía carburo de calcio)	Purga del generador (Acetileno, NH_3, H_2S, fosfina). Venteo	Condensador del gas crudo (glicol). Agua de enfriamiento (glicol). Agua de lavador de amoniaco (NH_3, H_2S)	Carbón y ferro silicatos del generador (impurezas del CaS). Cr y Hg de la cama de purificación. $Ca(OH)_2$ como subproducto	Cr, Hg, H_2S

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
Acetileno (vía carburo de calcio)	Gases residuales de la reacción (CO, CO_2, NOx, COTs)		Lodos de destilación del solvente.	CO_2
H2 y CO_2 (Vía reformado de CH_4 con vapor)	Purga de gases, (principalmente N_2, con trazas de CO, CO_2, H_2, otros hidrocarburos)			CO_2
N2, O_2, Ar (Vía destilación criogénica de aire)	Ver sistemas de refrigeración			
N_2O	Emisiones fugitivas de etapa de disociación, manejo (N_2O, NO_2)	Solución de purificación (Cr_2O_7)		Cr_2O_7, N_2O, NO_2
SiO_2 (amorfo pirogénico)	Tratamiento de gases de cola (partículas, CO, NOx, Cl_2, HCl, COVs CO_2)	Lavado de gases de cola. (sales, sólidos suspendidos, DQO, 30ºC aprox)	RPs. residuos de aceite y materias primas. RnPs restos de sílice amorfa	CO_2
SiO_2 (amorfo precipitado y en gel)	Secado (partículas).	Purgas (partículas, sales, DQO, Cl^-, sílice)	Sólidos separados del agua de desecho. Producto fuera de especificaciones.	
TiO_2 (vía cloruro)	Preparación de materias primas (partículas) Cloración (Cl_2, CO, COS, CO_2, SO_2, NOx, HCl) Sep de sólidos (HCl). Trat de Cl^- sólidos (NOx, HCl, polvos). Oxidación (SO_2, CO_2, CO, según el combustible). Secado directo (partículas, gases según el combustible)	Trat de Cl^- sólidos (Fe, Hg, Cd, Mn,V, Ti, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As). Condensación y lavado (HCl, partículas) Terminado (partículas, Cl^-)	Desechos de cloración. Desechos de tratamiento de cloruros de metales Desechos de purificación	CO_2, Hg, Cd, Pb, Ni, As, Cr
ESPECIALIDADES QUÍMICAS INORGÁNICAS				
Cloruros de fósforo (PCl_3, $POCl_3$, PCl_5)	Almacén de P líquido (POx, PCl_3) Destilación, condensación y almacenamiento (PCl_3)	Agua de lavado (cloruros y fosfatos orgánicos, HCl, NaCl, H_3PO_3)	Fase orgánica de destilación (se incinera generalmente, es RP). Lodos de destilación (impurezas del fósforo con As) se tratan como RPs	As

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	Lavado de gases (HCl, POx)			
Cloruros de fósforo ($POCl_3$)	Venteo del reactor ($POCl_3$, PCl_3) Lavado de venteo del reactor (HCl)	Agua de lavado (cloruros y fosfatos orgánicos, HCl, NaCl, H_3PO_3)	Inexistentes si se usa PCl_3 de gran pureza	
Cloruros de fósforo (PCL_5)	Venteo del reactor (PCl_3)	Agua de lavado (cloruros y fosfatos orgánicos, HCl, NaCl, H_3PO_3)	Inexistentes si se usa PCl_3 de gran pureza	
Pigmentos inorgánicos (otros)	Secado, triturado y manejo (COVs, NH_3, SO_2, NOx, partículas con Cr, F^-, Pb, Zn)	Descargas de agua de síntesis y procesado (SO_4, NO_3, Cl^-, DQO, partículas, Al, Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Sb, Pb		Cr, Pb, Ni, Cd
PbO	Síntesis de PbO (Pb, partículas) Producción de pigmentos rojo, blanco, de cromo (partículas, Cr)			Pb, Cr
silicones	Molienda, manejo y almacenamiento (partículas). Efluente de síntesis y purificación de CH_3Cl (N_2, dimetil éter, CH_3Cl, CH_3OH). Síntesis directa (N_2, CH_4, H_2, CH_3Cl, otros hidrocarburos). Destilación (N_2, CH_3Cl, metilclorosilanos) Hidrólisis (N_2, HCl). Policondensación (HCl, hidrocarburos, siloxanos)	Agua de desecho de síntesis de CH_3Cl (CH_3OH, H_2SO_4, Cl^-) Agua de desecho de síntesis directa (Silanos, CH_3OH, CH_3Cl, Cu, Zn, Cl^-) Hidrólisis (siloxanos, silanol, CH_3OH, Cl^-) Poli condensación (siloxanos, hidrocarburos)	H_2SO_4 de la síntesis de CH_3Cl (a recuperación o desecho) Metiltriclorosilano, trimetilclorosilano, otros silanos, HCl (se pueden recuperar, purificar y aprovechar). Residuos de la síntesis directa (siloxanos, silicón metálico, metales pesados) Residuos de la destilación (hidrocarburos y clorosilanos)	CH_3Cl, metales pesados
Explosivos inorgánicos	purificación y secado, (EtOH)	Agua de desecho del reactor (sales de Pb solubles, compuestos orgánicos coloreados, DQO, NO_3, partículas, SO_4)	Lodos de tratamiento, son RPs (con $PbCO_3$, $PbSO_4$. Carbón activado) Materiales contaminados con	Pb

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
			sustancias explosivas (son RPs)	
Cianuros inorgánicos	Purga del aire de secado (HCN, NH_3, NOx, COVs)	Neutralización y cristalización (CN libre, NH_4, DQO, COT), Unidad de tratamiento de efluentes (iguales pero en menor conc.)	Productos fuera de especificación (se reciclan generalmente)	CN, HCN,
POLÍMEROS RESINAS Y FIBRAS SINTÉTICAS				
Polietilenos (LDPE, HDPE, LLDPE, EVA, EAA, EMA, VLDPE, ULDPE) y polipropilenos (similares a los polietilenos)	Almacenado, Reactor, separadores, zona de desgasado, (COTs). Silo de mezclado (COTs, partículas)	Purgas de separadores, peletizador, extrusor condensadores, extrusor (DQO)	Residuos de químicos y oligómeros de reacción. Son tratados como RPs Otros residuos de polímero. (no RPs)	
Poliestirenos (GPPS, HIPS, EPS)	Almacenado de solvente y monómero, Reactor, condensador y tanque de desgasado, extrusor, recubrimiento (estireno, otros COVs). Silo de mezclado (COVs, partículas)	Purgas de separadores, peletizador, extrusor condensadores, extrusor, (DQO)	Residuos de químicos y oligómeros de reacción. Son tratados como RPs Otros residuos de polímero. (no RPs)	Estireno
Productos de EPS	Expansión (COVs, estireno, HCFC-141b)		Restos de polímero (no RP generalmente)	Estireno, HCFC-141b
PVC	Venteo del sistema de recuperación de monómero (VCM) Secado, tamizado, molienda, carga (partículas de producto)	Ver cuadro a la derecha	Diversas purgas líquidas, RP (CVM, DQO). Van forzosamente a PTAR especial. Purga del reactor, es RP (oligómeros, restos de iniciadores, emulsificantes etc.)	CVM Nota: El CVM está presente en pequeñas cantidades en el producto final
Poliésteres (orto e isoftálico, no saturado basado en el DCPD, de vinil éster entre otros)	Almacenamiento de MP, solventes, insumos, mezcla con monómero reactivo etc. (COVs)	Destilación. Agua de (desecho de la) reacción (DQO).	Residuos de polímero, producto separado (no RP).	Estireno, toluen diisocianato (cuando se usan estas MP)

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	Secado, mezclado, manejo de sólidos (partículas)			
Procesado de poliésteres	Pultrusión, aireamiento de filamentos, fundición y colada, moldeo cerrado (COVs)	Purgas, enfriador (DQO, partículas)	Residuos de polímero, producto separado (no RP).	Estireno, toluen diisocianato (cuando se usan estas MP)
Productos de poliuretano expandible	Expansión (CO_2, ciclo pentano, HCFC-141b HCFC-22 y R245FA. CFC-11, retardantes de flama)		Residuos de resina (diisocianato, diol, CFC, HCFCs)	Toluen diisocianato, HCFC-141b y 22
PET (vía DMT)	Almacenamiento de MP, tanque de mezclado, rec. de metanol, unidad de vacío, torre de enfriamiento, tanques de EG, carga de lodos (COVs) Almacenamiento de insumos y producto (partículas)	Purgas (DQO, acetaldehído)	Producto fuera de especificaciones. Residuos de MPs, aditivos, producto intermedio son RPs (retardantes de flama como el Sb_2O_3, glicoles, tereftalatos, aditivos, oligómeros)	Acetaldehído, Sb_2O_3
PET (vía PTA)	Almacenamiento, tanque de mezclado, esterificación, unidad de vacío, torre de enfriamiento, unidad de EG, almacén de producto (COVs). Almacén de producto (partículas)	Purgas (DQO, acetaldehído)	Producto fuera de especificaciones. Residuos de MPs, aditivos, producto intermedio son RPs (retardantes de flama como el Sb_2O_3, glicoles, tereftalatos, aditivos, oligómeros)	Acetaldehído, Sb_2O_3
Hules sintéticos	Gases de cola, sistema de recuperación, venteo del absorbedor, condensador, acabado (butadieno, estireno,	Purgas de condensadores, (DQO)	Producto fuera de especificaciones. Residuos de MPs, aditivos, producto intermedio son RPs aditivos, retardantes de flama, oligómeros)	Estireno, 1,3 butadieno

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	isopreno, otros COVs), van a antorcha			
Fabricación de productos de hule	Almacén, pesado y mezclado (partículas) Procesado como extrudido, (humos, partículas, COVs)	Aguas de lavado de producto y lavado de gases (DQO, partículas)	Desechos de corte (no RP)	
Poliamidas (PA6)	Corte del polímero, extrusión, secado con N_2 (COVs). Sistema de aceite térmico (COVs)	Agua de extracción de monómero (DQO de caprolactama, diamina, ácido dicarboxílico, sales), a recuperación. Agua de lavado de gases (DQO)	Polímero rechazado Lodos purgados del reactor, torre de extracción (oligómeros, caprolactama, oligómeros, DQO en general)	
Poliamidas (PA66)	Venteos del circuito de condensado, inertización, secado previo, transporte neumático y silo de almacenamiento (caprolactama y otros COVs). Circuito de aceite térmico (COVs) Transporte neumático y almacenamiento (partículas)	Agua de reacción y de solución de sal de nylon purgadas (DQO de ciclopentanona, hexametilendiamina. NH_3). A PTAR especial Agua de lavado de gases (DQO). Agua de enfriamiento (Sales, DQO, COVs)	Polímero rechazado Lodos purgados del reactor, de torre de destilación para recuperación de agua (oligómeros, restos de materias primas, DQO en general)	
Fibras sintéticas (poliésteres, poliolefinas, acrílicas, modacrílicas, poliamidas, poliuretano (spandex), vinyon, aramidas, polibenzimidazoles, novoloides, teflones etc.)	Procesado (COVs variados de solventes, monómeros residuales y aditivos. partículas) Limpieza térmica de equipo de extrusión (CO_2, NOx)	Enfriadores de cuba (DQO de restos de solventes, aditivos, monómeros)	Residuos de fibras	CO_2. Monómeros (Toluen diisocianato, acrilonitrilo, cloruro y/o acetato de vinilo, CH_2O) acetaldehído 1,4 dioxano
QUÍMICA ORGÁNICA FINA				
Ingredientes farmacéuticos activos	Síntesis y procesado (COVs,	Síntesis y procesado (DQO)	Síntesis y procesado. (desechos de reacción, de solventes, posibles	Benceno, $CHCl_3$, 1,4 dioxano, CH_2O,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	aromáticos, clorados, algunos CFC)		RPs)	piridina, 1,2 diclorobenceno
Explosivos orgánicos (detonación de TNT)	partículas, NOx, CO, COVs, SOx			
Explosivos orgánicos (TNT por lotes)	Reactor (NOx, niebla ácida de HNO_3 y niebla ácida de H_2SO_4). Concentradores de H_2SO_4 (SO_2, NOx, niebla sulfúrica). Incinerador de agua roja (partículas, SO_2, NOx)		Aguas rojas (RP) a incineración (residuos de isómeros generados en la reacción como DNT)	2,4 Di nitrotolueno
Explosivos orgánicos (TNT en continuo)	Reactor (NOx, niebla nítrica). Incinerador de aguas rojas (SO_2, partículas, NO_2)		Aguas rojas (RP) a incineración (residuos de isómeros generados en la reacción, DNT)	2,4 Di nitrotolueno
Explosivos orgánicos (nitrocelulosa)	Reactor, (SO_2, NO_2, niebla nítrica). Concentrador de HNO_3 (NOx, niebla nítrica) Concentrador de H_2SO_4 (SO_2, niebla sulfúrica) Tubos de ebullición (NO_2)	Agua de lavado y blanqueado de pulpa (DQO) Agua de lavado y purificado de NC (DQO)	Residuos ácidos de nitración (HNO_3, H_2SO_4, otras impurezas orgánicas) a recuperación generalmente	
OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS DE GRAN VOLUMEN DE PRODUCCIÓN				
Ácido adípico	1er reactor, oxidación del ciclohexano (COVs, CO_2, CO, CH_4). Unidad de recuperación de ciclohexanona (COVs) Refinación de mezcla KA y almacenamiento (COVs), Oxidación de mezcla KA (NOx, N_2O, partículas, COVs, CO, CO_2).	Desecho líquido de los cristalizadores (mezcla KA, ácidos dibásicos, otros hidrocarburos), usualmente se recicla o se envía a recuperación de DBA	lodos de refinación de mezcla KA, (Co, Cr, residuos de catalizadores, hidrocarburos), es RP y se usa como combustible	CO_2, CH_4, Cr

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	Tanques de lodos de refinado (COVs) Columna de blanqueo (NOx) Enfriamiento, secado, carga (partículas) Cristalización de Ac. Adípico (humos nítricos). Recuperación de DBA (CH_3OH)			
Anhídrido ftálico	Condensadores (CO_2, SOx, CO, partículas). Pretratamiento, extracción, refinado, almacenamiento (COVs) Pretratamiento (partículas)		Catalizador filtrado (reciclo al reactor)	CO_2
Anhídrido maléico	Condensador (CO, CO_2 SOx, partículas). Manejo de materia prima (n-butano)			CO_2
Ácido tereftálico	Venteo del reactor (COVs, CO) Venteo de cristalización, separación, secado y movimiento de producto (COVs)	Fondos de destilación desechados (DQO) Líquidos de incineración	Residuos sólidos de la purificación (diversas impurezas orgánicas, catalizador)	
TRATAMIENTOS SUPERFICIALES				
Desengrasado con solventes	COVs según el solvente usado (glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, cloruro de metileno, triclorofluoetano y fenol entre otros a base de benceno,	Aguas de enjuague (si aplica, con restos de los solventes usados. Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Al)	Solvente o mezcla de solventes gastada (con los solventes mismos solventes que integran los COVs más virutas, grasas y otras impurezas retiradas de la pieza limpiada). Usualmente se envía a recuperación y reciclo	Benceno, tricloroetileno, fenol, cloruro de metileno, Ni, Cr,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	fenoles y cetonas), Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Al			
Recuperación de solventes	COVs de solventes presentes (glicoles, keroseno, benceno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, cloruro de metileno, triclorofluoetano y fenol entre otros a base de benceno, fenoles y cetonas		Corrientes de desecho contaminadas. (a incineración.) Lodos de destilación de mezcla de solventes (residuos de solventes, impurezas).	Benceno, tricloroetileno, fenol, cloruro de metileno.
Desengrasado con soluciones alcalinas o ácidas		Aguas de desengrasado (pH alcalino o ácido, DQO, Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Al		Ni, Cr,
Desengrase electrolítico		Aguas de desengrase (pH alcalino, DQO, Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Al		Ni, Cr
Decapado y abrillantado ácido	Nieblas y vapores ácidos (H_2SO_4, HNO_3, HCl),	Aguas de decapado (DQO, pH ácido, Fe, Ni, Cr, Al, Cu, Zn, partículas)		Ni, Cr
Fosfatizado químico	Nieblas y vapores ácidas, H_2. Con residuos de solución (ver a la derecha)	Aguas de enjuague (pH ácido, Fe, Cr, Zn, Mn, Cu, Hg, Ni, Cr y aniones como fosfatos, cloruros, nitratos, cromatos entre otros)	Lodos de fosfatación, (contaminantes similares a los existentes en el agua) la cuba contaminada (después de cierto tiempo de operación)	Cr, Hg, Ni, CrO_4
Pavonado químico	Nieblas y vapores alcalinos. Con residuos de solución (ver a la derecha)	Aguas de enjuague (pH alcalino, Fe, Cr, Zn, Ni y aniones como nitratos, nitritos, cromatos entre otros	Lodos de pavonado, (contaminantes similares a los existentes en el agua) la cuba contaminada (después de cierto tiempo de operación)	Ni, Cr, CrO_4
Cobreado químico	COVs (CH_2O)	Aguas de enjuague (pH alcalino Cu, Fe, Zn, tartratos, DQO	la cuba contaminada (después de cierto tiempo de operación)	CH_2O
Niquelado químico para superficies metálicas	nieblas y aerosoles con pequeñas gotas de la solución	Aguas de enjuague (pH ácido Ni, Fe, sustancias complejantes y	la cuba contaminada (después de cierto tiempo de operación)	Ni

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	usada y todo lo que contiene	aniones como sulfatos, cloruros, fosfitos, fosfatos entre otros, DQO)		
Niquelado químico para superficies de plástico	H_2O	Aguas de enjuague (pH ácido o alcalino metales pesados, sustancias complejantes y aniones como sulfatos, cloruros, fosfitos, fosfatos entre otros, DQO)	la cuba contaminada (después de cierto tiempo de operación)	Ni
Niquelado electroquímico	neblinas ácidas con pequeñas concentraciones de los insumos usados	Aguas de enjuague (pH ácido, Ni, Zn, Fe, Co. aniones cloruros, sulfatos, boratos)	Lodos de niquelado, (contaminantes similares a los existentes en el agua)	Ni
Cromado electroquímico	Neblinas ácidas que contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes, entre ellos el cromo hexavalente y trivalente. O_2, H_2	Aguas de enjuague (pH ácido, restos de ácido crómico y otros) cromo hexavalente y trivalente. sulfatos, fluoruros, nitratos, bicromatos, PFOS)		Cr, PFOS
Cobreado electroquímico	neblinas ácidas o básicas que además contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes	Aguas de enjuague (pH ácido o alcalino, Cu, Fe, Ni etc. cianuros, carbonatos, compuestos de fósforo, y DQO)	Lodos de cobreado, (contaminantes similares a los existentes en el agua)	Ni, CN^-
Cincado electrolítico	Neblinas ácidas o alcalinas que contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes. En los baños alcalinos sin cianuro se forma gas hidrógeno	Aguas de enjuague (pH ácido o alcalino, Cu, Fe, Ni, Co, etc. cloruros, compuestos de boro, cianuros) En los baños alcalinos sin cianuro se forma peróxido de Zn		Ni, CN^-
Anodizado electroquímico (principalmente de Al)	Neblinas ácidas que contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes. Durante el sellado se emite H_2O	Aguas de enjuague (pH ácido, Cu, Fe, Ni, Al, cromo hexavalente y PFOS (si se usa ácido crómico) etc. fluoruros, silicatos, fosfatos, sulfatos y	Lodos de anodizado, (contaminantes similares a los existentes en el agua)	Cr, Ni, PFOS

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
		DQO		
Cadmiado electroquímico	Insignificantes	Aguas de enjuague (pH ácido o alcalino, Cu, Fe, Cd etc. sulfatos, cloruros, cianuros, fluoratos, compuestos de boro, nitratos y complejantes)		Cd, CN^-
Latonado y acabados en bronce	vapores neblinas básicas que contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes	Aguas de enjuague (pH alcalino, Cu, Sn, Zn, cianuros y sulfatos	Lodos de latonado y acabados en bronce, (contaminantes similares a los existentes en el agua)	CN^-
Estañado electrolítico	neblinas ácidas o básicas que contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes	Aguas de enjuague (pH ácido, Fe, Sn etc. sulfatos, fluoroboratos entre otros)	Lodos de estañado, (contaminantes similares a los existentes en el agua)	
Metalizado de plástico	neblinas ácidas que contienen pequeñas cantidades de los compuestos presentes	Aguas de enjuague (pH ácido o alcalino, Cu, Ni, cromo hexavalente, Sn etc. cloruros, sulfatos)	Lodos de metalizado de plástico, (contaminantes similares a los existentes en el agua)	Cr
Electro pulido	Vapores ácidos	Aguas de enjuague (pH ácido, Cu, Fe, Ni etc. sulfatos, cromatos, citratos, fosfatos, nitratos)	la cuba contaminada (después de cierto tiempo de operación)	Ni
Pasivado (crómico)	Vapores ácidos	Aguas de enjuague (pH ácido, metales pesados que incluyen cromo trivalente o hexavalente. fosfatos, nitratos y cloruros)		Cr
Sellado	H_2O	Aguas de enjuague (pH alcalino, metales pesados que incluyen Ni y otros. silicatos y DQO si se usan resinas)		Ni
Lacado electrolítico	COVs de las resinas usadas	Aguas de desecho (pH ácido, metales pesados, DQO)	la cuba contaminada (después de cierto tiempo de operación)	
Desmetalizado	neblinas que contienen pequeñas	Aguas de enjuague (pH alcalino o ácido, Ni, Cr, Fe, Sn, Cu,	la cuba contaminada (después de cierto tiempo de operación)	Ni, Cd, Cr, CN^-

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	cantidades de los compuestos presentes	Zn, Cd entre otros. cianuros, nitratos y otros según los agentes acomplejantes		
SERVICIOS AUXILIARES				
Granjas de tanques de almacenamiento	COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Transporte de compuestos orgánicos y otros	COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Vehículos de carga y transporte usados	Gases de combustión. Dioxinas y furanos	Fugas, líquidos de frenos		CO_2[9], dioxinas y furanos
Planta desmineralizadora de agua			Lodos de desmineralizado (sales, metales pesados, otras impurezas)	
Planta desionizadora de agua			Residuos de desionizado (sales, metales pesados, otras impurezas)	
Separadores agua/aceite	COVs		Fase aceitosa	
PTAR	CH_4, N_2O, CO_2	Descargas de agua tratada (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, DQO, CN partículas)	Lodos de tratamiento (con contaminantes similares a los encontrados en el agua)	CH_4, N_2O, CO_2 As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, CN^-
Calderas y equipos de[9] combustión	Gases de combustión según el combustible usado[9], dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.	Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos
Planta auxiliar de energía eléctrica[9]	Gases de combustión según el combustible usado. SF_6, , dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas,	Equipo eléctrico de desecho (BPC[10]) Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	SF_6[10], BPC[10] CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
		fosfatos, molibdatos etc.		
Mantenimiento[11]	Gases de combustión[9], de soldadura (CO_2, CO, NOx, O_3, humos metálicos que pueden incluir metales como Cd, Cr, Mn, Zn, Hg, Ni, Ti, V, Pb, Mb, Al, Fe, Sn, Be e In, partículas de C. SiO2, asbestos. F^-, Ar, He acroleína)	Aguas de desecho (DQO, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, partículas. Otros contaminantes según el caso)	Residuos de materias primas, insumos, productos, subproductos, (varía mucho según el caso) grasas, aceites, dioxinas y furanos) Material contaminado con diversas sustancias. Equipos contaminados de diversa índole (BPC, asbestos, etc.)	CO_2, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, asbestos, dioxinas y furanos, BPC (entre otros según aplique)
Servicios generales		Aguas municipales (DQO)	Residuos sólidos municipales	
Incineradores de residuos	material particulado, Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni, Sb, Tl, HCl, SO_2, HBr, HF, NOx, CO, CO_2, HTNQ como el benceno, formaldehido y acroleína, COVs, CH_4, dioxinas y furanos		Cenizas de incineración (RPs) (Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni, Sb, Tl, hidrocarburos totales no quemados o HTNQ, sales,	CH_4, CO_2 As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, CH_2O, benceno, dioxinas y furanos
Sistemas de refrigeración	Emisiones fugitivas de refrigerantes (hidrocarburos varios, NH_3, CFC, HCFC, HFO, N_2O[18]	Ver motores de compresores	Ver motores de compresores	HCFC-22,123, 124, 141b, 142b, 225ca, 225cb, N_2O[18]
Sistema contra incendios	Gases de combustión de motores de bombas	Fugas, derrames de agua contra incendio con aceites, grasas	Lubricantes de motores, líquidos de baterías	
Sistemas de gas inerte	CO_2, N_2, Ar	Ver motores de compresores y bombas	Ver motores de compresores y bombas	CO_2
Quemadores elevados y de fosa	Gases de combustión según el combustible usado y según los desfogues quemados			CO_2 (y otros según el desfogue)
Torres de	COVs	Fugas y purgas de	Lodos filtrados (Cd, Cr,	Anilina[13],

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
enfriamiento (de agua)		agua de enfriamiento con contaminantes e insumos usados	Hg, Ni, Pb, As, hidracina[13], anilina[13], DQO)	hidracina[13]
Motores de compresores y bombas	Gases de combustión según el combustible utilizado[9]	Fugas de aceites, lubricantes, refrigerantes	Aceites lubricantes e hidráulicos gastados (RP)	CO_2[9]

Notas generales.

1.- El impacto ambiental de los que los contaminantes mostrados aquí, se obtuvo a partir de las referencias utilizadas como fuente de información. En la descripción del proceso se dan mayores detalles sobre el proceso y el impacto que genera. Si el lector desea más información, puede consultar las referencias.

2.- La información aquí mostrada es representativa del sector y no exhaustiva, ya no se pudo obtener la información de (absolutamente) todos los procesos, variaciones, sistemas de control de emisiones, productos, tecnologías, técnicas ni contaminantes generados por todo el universo de industrias del sector, así como tampoco lo hacen las referencias que sirvieron de fuente a este documento (y ellas así lo aclaran también). Tampoco sustituye a la información que cada empresa, planta o unidad productiva tenga sobre sí mismo, solo pretende ayudar a disminuir los errores de llenado de la COA y aumentar la calidad de la información vertida en ella.

3.- Los contaminantes presentados en esta tabla se pueden emitir en cantidades variables según las características particulares del proceso y sistemas de control de emisiones instalados, en el resumen de los procesos del sector se dan más detalles.

4.- Los contaminantes mostrados aquí son generados por el proceso y operaciones conexas en operación normal, los contaminantes generados por equipos de combustión en donde los gases de combustión no tocan al proceso y solo dependen del tipo de combustible usado (principalmente al menos) se muestran en el recuadro siguiente.

6.- Para aquellos establecimientos que por alguna razón o mejora hayan eliminado la emisión de un contaminante importante (como uno en la lista RETC), se sugiere que incluyan la información de la mejora y hagan algún comentario al respecto en el programa de reporte de la COA.

7.- Por lo general, los lodos de tratamiento de aguas de un proceso, contienen los contaminantes encontrados en las descargas de agua de éste. Si se mencionan como residuos peligrosos es para resaltar alguna característica importante.

8.- En instalaciones que manejan sustancias hidrocarburos, solventes o alguna otra sustancia volátil, es muy probable que haya emisiones fugitivas de algún tipo y en algún grado, dependiendo de las características de dichos fluidos, condiciones de operación y particularidades de la planta o unidad de proceso.

9.- Para equipos de combustión en donde los gases generados no entren en contacto directo con las corrientes y materiales del proceso, el siguiente recuadro muestra la especiación de contaminantes presentes. Para la estimación de gases de efecto invernadero, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión del IPCC, en el anexo I de esta guía (y publicaciones oficiales del IPCC). Para otros contaminantes se pueden usar otras fuentes, como el AP-42 sección I y III

10.- Los BPC están prohibidos en México, actualmente muchas empresas ya los han sustituido. El SF_6 se usa en equipos de alto voltaje principalmente como dieléctrico, no todas las instalaciones lo contienen.

11.- El servicio de mantenimiento puede generar además, los contaminantes propios de la industria a la que pertenezca.

12.- El servicio de vapor no incluye la recuperación de energía del proceso

13.- La hidracina, usada como agente anti corrosión (en agua de calderas por ejemplo), ha sido sustituida en muchas empresas por algún derivado menos contaminante. El uso de anilina también ha disminuido por la misma razón, todavía no hay certeza de que su uso haya sido erradicado totalmente.

14.- La hidracina en el sector químico también puede ser utilizada como materia prima para la síntesis de productos agrícolas, agentes de soplado, catalizadores usados en polimerización, ingredientes farmacéuticos activos (actividades muy probablemente ubicadas en subsectores 5M y 5H principalmente), por lo que las empresas que realizan estas actividades podrían usarla y generar emisiones de esta sustancia al medio ambiente.

15.- La epiclorhidrina es una sustancia que se utiliza principalmente en el sector químico en la manufactura de glicerol y resinas epóxicas, elastómeros, esteres orgánicos, almidón (grado alimenticio), tensoactivos, plastificantes, ingredientes farmacéuticos activos, emulsificantes, lubricantes y adhesivos, además de ser solvente para diversas resinas, gomas, celulosa, ésteres, pinturas, lacas y aditivo estabilizador de sustancias orgánicas cloradas como las usadas en algunos tipos de hule (sintético), plaguicidas y mezclas de solventes (actividades que pueden incluirse en subsectores del sector químico como 5I, 5H, 69, 5P, 5M, 5R, MA, ME, MC, MB entre otros) por lo que las empresas que realizan estas actividades podrían utilizarla y generar emisiones de ésta al medio ambiente.

16.- El acetaldehído se utiliza en la industria química como materia prima en algunas vías de síntesis para plásticos y hules (actividades del subsector 5Q y tal vez 6D). Como aditivo y/o solvente en pinturas y lacas y en la elaboración de conservadores de alimentos (subsectores de otros sectores), por lo que las empresas que realizan estas actividades podrían utilizarlo y generar emisiones de éste al medio ambiente.
17.- En la elaboración de adhesivos y selladores se utilizan sustancias como fibras de refuerzo como asbestos y fibras de celulosa, resinas de urea-formaldehido, fenol-formaldehido, acrílicas, vinílicas, vinil acrílicas, de curado con UV, retardantes de flama, cargas minerales (como las micas muscovitas o sílice), otros aditivos con base en el acrilonitrilo, silanos y aromáticos entre otros (oligómeros generalmente), compuestos orgánicos clorados y solventes como el formaldehido, cloruro de metileno, 1,1,1-tricloroetano entre otros (no necesariamente todos en un solo producto), que son producidas en diferentes actividades propias del sector químico como la producción de resinas, sales, bases y ácidos orgánicos e inorgánicos, especialidades químicas orgánicas e inorgánicas, química orgánica de gran volumen de producción y fibras (además de actividades de otros subsectores) que se describieron previamente. (Posibles sustancias RETC utilizadas, formaldehido, acrilonitrilo, fenol, estireno, asbestos, 1,1,1 tricloroetileno, cloruro de metileno entre otras)
18.- El N_2O puede ser utilizado en la industria en general como fluido refrigerante, pero también como agente de detección de fugas en recintos bajo presión de vacío o presurizados, como reactivo para la síntesis química (generalmente de compuestos orgánicos), como agente de criogénico de productos alimenticios, envasado de los mismos, como gas de anestesia médica y propelente de aerosoles.

Recuadro 195. Especiación de contaminantes, emitidos por el uso de diferentes combustibles. Con información de (USEPA, 2005), (ATSDR, 2007)

Combustible	Estado de agregación	Contaminantes generados
Carbón	Sólido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acetileno, etano, m-xileno, p-xileno, hexano, propano, propeno, acetileno, n-butano, buteno, isobutano, n-pentano, isopentano, metilciclopentano, **benceno**, **tolueno**, etilbenceno, o-xileno), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Carbón en suspensión	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (parafinas C7-C16, **metano**, etano, n-pentano**), arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo pesado	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acroleína[1], **metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo ligero	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona)
Diesel	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**formaldehido**, n-butano, hexano, n-pentano, isobutano, isómeros de pentano, isómeros de hexano, isómeros de heptano, isómeros de octano, propano y heptano) **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Gas de horno de coque	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, etano, etileno, propeno, acetileno, **benceno**)
Gas natural	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, n-butano, isómeros de pentano, **formaldehido**, n-pentano, propano, **benceno**, **tolueno**, ciclohexano, isómeros de hexano)
Gas de refinería	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (n-butano, etano, propano, n-butano, propeno, **formaldehido**, **metano**, isobutano)

1.- LA acroleína se puede generar en procesos de combustión diversos (ATSDR, 2007)
2.- Las especies resaltadas en letras "negritas" son RETC
3.- El término "NOx" se emplea para denominar todos los compuestos formados por reacción del oxígeno (O_2) con el nitrógeno (N_2). Entre ellos se encuentran el NO, NO_2, N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 y N_2O_5, pero sólo el bióxido de nitrógeno (NO_2) y óxido nitroso (N_2O), están incluidos en el listado RETC. Las emisiones de NOx provenientes de la combustión son principalmente en forma de NO y NO_2 (Calveras, 2006). Sin embargo la proporción entre ellos varía ampliamente entre 3 y 25% de NO_2; como regla general, se supone que el 3% de los NOx emitidos de calderas corresponde a NO_2 (INE-SEMARNAT, 2005), o bien que el 5% en procesos de combustión (USEPA, 2008).

Cuando en el texto se haga la referencia "gases de combustión que dependen del combustible utilizado", la composición de estos se puede consultar aquí.

ÁREAS DE OPORTUNIDAD PARA EL DESEMPEÑO AMBIENTAL DEL SECTOR QUÍMICO

A partir del conocimiento de los procesos productivos llevados a cabo en este sector industrial y del esfuerzo (investigación, desarrollo, organización, inversión etc.) de mejorar el desempeño productivo y ambiental de este sector industrial. La Unión Europea ha desarrollado una serie de Mejores Técnicas Disponibles (MTD) para mejorar las áreas de oportunidad existentes publicadas en los "Documentos de Referencia para las Mejores Técnicas Disponibles, conocidos como "BREF" para diversos sectores industriales, entre ellos el presente.

La colección de MTD presentadas no son exhaustivas (por la extensión del sector, avance continuo de la tecnología, etc.) y es posible (o probable) que el experto y/o industrial esté familiarizado con ellas e incluso, tenga un conocimiento más profundo de ellas y/o de MTD adicionales y/o de aquellas de las anteriores que puede aplicar en su sitio y el costo/beneficio concreto que éstas representan. Esta parte del presente documento no pretende ofender, aburrir o señalar a nadie, solo contribuir a que la COA sea un instrumento más confiable para hacer un inventario de emisiones al medio ambiente y para mejorar el desempeño ambiental general y productivo de paso de la industria. A continuación se presenta un resumen de las que aplican a los procesos descritos en este documento.

INDUSTRIA QUÍMICA INORGÁNICA DE GRAN VOLUMEN DE PRODUCCIÓN

Esta parte de la industria química incluye la producción de amoniaco, urea, urea-nitrato de amonio, ácido nítrico, nitrato de amonio, calcio nitrato de amonio, sulfato de amonio, ácidos inorgánicos (clorhídrico, sulfúrico, fluorhídrico, fosfórico, cianhídrico), fosfatos (superfosfatos), ceniza de sodio y del cloro álcali (en menor grado que las anteriores). Se incluye esta información para no repetir información común a las industrias antes mencionadas.

Las áreas generales de desempeño ambiental para esta parte de la industria química son las siguientes:

1. Uso eficiente de energía,
2. Monitoreo de parámetros clave de desempeño,
3. Desempeño ambiental en general.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Para el uso eficiente de energía, las MTD sugeridas son:

1. Evitar la reducción de presión de vapor sin usar o aprovechar la energía liberada,
2. Evitar o minimizar la generación de exceso de vapor,
3. Buscar usar el exceso de energía térmica de los procesos en sitio o fuera de

sitio,
4. Si no es posible el punto anterior, usar el vapor en exceso para generar energía eléctrica.

Para el monitoreo de parámetros clave de desempeño (de proceso y ambientales como CO_2, agua, vapor etc.), la MTD es la de establecer y mantener balances de materia y energía confiables (determinar parámetros clave, implementar sistemas de medición física, laboratorios y equipo y personal responsable, registro de información, manejo informático, establecimiento de ecuaciones de balance y criterios, solución, disponibilidad de información y controles de acceso etc.).

Para el desempeño ambiental en general las MTD son las siguientes:

1. Reciclar o redirigir corrientes de proceso mediante una mejor integración energética del proceso (o procesos si están en un complejo),
2. Compartir equipos eficientemente (parte de la integración),
3. Precalentado de aire de combustión,
4. Mantenimiento (de la eficiencia) de equipos de intercambio de calor,
5. Reducir los volúmenes de corrientes de aguas de desecho mediante el reciclado de condensados, aguas de lavado y de proceso,
6. Mantenimiento y adecuada selección de equipo crítico (que puede generar pérdidas de energía significativas) como las válvulas de reducción de presión y de de-sobrecalentado (válvulas PRDS) y bombas de vacío entre otros.

CLORO ÁLCALI

Dado que existen varias tecnologías en esta industria, se tienen emisiones de contaminantes generales y específicos, pureza de productos y especificaciones de productos para cada tipo de celda usada. Los consumos de materias primas, insumos y generación de productos se discutieron previamente en el resumen de procesos.

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. Cloro gas al aire,
2. Oxidantes libres al agua,
3. Ácidos gastados,
4. Refrigerantes (HCFCs, CFCs, NH_3, HFCs),
5. Impurezas removidas, provenientes de la sal o roca de sal usada,
6. Mercurio emitido al aire, agua y en residuos sólidos,
7. Asbestos emitidos al aire, agua y residuos.

El mercurio es exclusivo de la celda de mercurio y ha sido objeto una gran atención en países como Japón (que prohibió esta tecnología). De la misma forma, los asbestos son exclusivos de la celda de diafragma y pueden ser un problema de salud

laboral y ambiental al mismo tiempo. La celda de membrana es inherentemente más limpia ya que no emite ni mercurio ni asbestos y es más eficiente energéticamente. A pesar de estas ventajas el cambio hacia esta tecnología ha sido lento ya que muchas plantas de cloro álcali se instalaron en la década de 1970 con una vida útil de 40 a 60 años, además, no ha habido gran necesidad de plantas nuevas desde entonces.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Respecto a la selección de procesos:

1. Migrar hacia la tecnología de celda de membrana,
2. La celda de diafragma libre de asbestos es también una opción aceptada.

El gasto de energía asociado a las MTD anteriores es de 3000kWh por tonelada de cloro producida, sin contar la licuefacción y 3200kWh por tonelada de cloro contando la licuefacción y evaporación incluida.

Respecto a las emisiones de los 3 tipos de celdas, las mejores técnicas disponibles (MTD) para minimizarlas lo más posible son:

1. Implementar sistemas administrativos para mejorar el desempeño ambiental, de salud, seguridad e higiene de la planta de cloro álcali que incluyan
   - Entrenamiento del personal,
   - Identificación y evaluación de riesgos, principalmente los mayores,
   - Instrucciones y procedimientos para una operación segura,
   - Planes de acción para emergencias, registro y análisis de accidentes e incidentes para determinar las causas, proponer e implementar mejoras (de ser posible),
   - Retroalimentación y aprendizaje de experiencias y conocimiento para la mejora contínua.

2. La unidad de destrucción de cloro debe de diseñarse para ser capaz de absorber la totalidad de la producción desde que se declare una emergencia hasta que la planta pueda parar. Esta unidad debe de proteger al personal y al medio ambiente durante la operación normal, operación anormal, irregular y en una emergencia. La unidad debe de poder disminuir la cantidad de cloro emitida al medio ambiente a menos de $5mg/m^3$ en el peor escenario posible. No debe de haber descargas sistemáticas de hipoclorito al agua de la unidad de destrucción de cloro.

3. Minimizar el consumo/evitar la descarga de ácido sulfúrico en los siguientes sistemas o escenarios:

   - Reconcentración en sitio de evaporadores de ciclo cerrado,
   - Usar ácido gastado para controlar el pH en el proceso y en aguas de desecho,
   - Vender el acido gastado a un cliente que acepte la calidad de éste,

- Regresar el ácido gastado al proveedor para la recuperación.

Si el ácido sulfúrico se recupera y reconcentra en sitio en evaporadores de ciclo cerrado, el consumo de este insumo puede reducirse a 0.1kg de ácido por tonelada de cloro producida.

4. Minimizar la descarga de oxidantes libres al agua mediante la aplicación de:

   - Reducción mediante cama catalítica de lecho fijo,
   - Reducción química,
   - Algún otro método con eficiencia y desempeño igual o mejor.

   El nivel de oxidantes libres asociado a estas MTD es de menos de 10mg/L. El impacto ambiental global debe considerarse al elegir el método de destrucción. (Se debe de considerar el impacto ambiental del método de destrucción también en cada caso).

5. Implementar el un proceso de licuefacción y purificación de CCl4,

6. El H_2 debe de usarse como químico y/o como combustible para disminuir el consumo de otros combustibles, ahorrar.

Para las instalaciones con celda de mercurio, las mejores técnicas disponibles (MTD) son:

1. La mejor sugerencia o MTD es el cambio a celdas con tecnología de membrana.

2. Durante la vida de la planta se deben tomar todas las medidas disponibles para disminuir el impacto ambiental de esta instalación. Las mejores plantas en Europa tienen emisiones de Hg de 0.2 a 0.5mg/ton de capacidad (de producción de cloro) como promedio anual, las MTD recomendadas son las siguientes:

   Las recomendaciones siguientes van dirigidas a evitar la evaporación del mercurio:

   - Reaccionar lo más rápido y eficientemente posible para evitar la evaporación del mercurio (monitoreo continuo de concentraciones, rápida remoción de derrames, usar agua y evitar usar alta presión para no formar gotitas con Hg).
   - Evitar cualquier acumulación de mercurio en lo posible, básicamente con un buen diseño de celda para un flujo suave, sin puntos de estancamiento, cuarto de celda cubierto de concreto recubierto con un material que no absorba Hg y coloreado para notar gotas, no usar madera en el cuarto de celdas, evitar zonas de acumulamiento de Hg como soportes de tubería y de cables (instalarlos verticalmente), buena iluminación (ayuda a detectar el mercurio ya que brilla).
   - Tener personal bien entrenado, educado y motivado mediante desarrollo de metodologías y protocolos específicos, higiene laboral (y personal), limpieza

diaria para ropa del personal y rutinas de servicios e higiene en cuartos de celdas.

- Recuperación de Hg emitido durante la operación y mantenimiento de la línea de H_2, de la NaOH o KOH, del agua de desecho. Confinamiento adecuado de material contaminado con mercurio. Evacuación y tratamiento de gases sistemas de vacío, sellos de bombas de mercurio, circuito de salmuera, gases de la torta de recuperación de mercurio.
- Evitar la apertura de las celdas mediante el uso de sal con bajo contenido de impurezas, verificar y limpiar el bus de la celda para una buna distribución de energía, monitorear la presión y el flujo de Hg, asegurarse de la buena calidad de las celdas, operar con ánodos ajustables en diferentes segmentos de la celda, control por computadora del espacio de los electrodos, corriente y voltaje, reactivación del grafito sin abrir la celda (si es posible, por ejemplo con tratamiento de molibdato de sodio, sulfato de hierro o cobalto), seguimiento de la vida de la celda y sus componentes mediante una base de datos electrónica.
- Reducir la evaporación de Hg y mejorar el control de emisiones de éste durante las operaciones de apertura de celdas mediante la adecuada planeación de la operación, protocolos específicos bien aplicados, enfriamiento de la celda antes de la apertura, disponibilidad de partes adecuadas, limpieza y recubrimiento del fondo de la celda, áreas dedicadas para la operación con el equipo adecuado, evitar usar mangueras de hule para la remoción de Hg, evitar pisar la celda, en caso de pausas, cubrir las partes que puedan emitir Hg para reducir la evaporación.

Para las instalaciones con celda de diafragma (con asbestos), las mejores técnicas disponibles (MTD) son:

1. La mejor sugerencia es el cambio a celdas de membrana. El cambio a diafragmas sin asbestos también es aceptable.

2. Durante la vida de la planta se deben tomar todas las medidas disponibles para disminuir el impacto ambiental de esta instalación, las MTD para lograrlo son:

    - Extender la vida útil del diafragma mediante el uso de salmueras más puras, instalando celdas mejor construidas y operando de tal forma que no se acelere o favorezca el ataque a los asbestos. Existen plantas que han logrado extender la vida útil del diafragma hasta 5 años y reducir el consumo y por tanto, la emisión de asbestos a cerca de 0.1kg por tonelada de cloro producido.
    - Minimizar la emisión de asbestos al aire mediante la aplicación de sistemas automatizados, uso de asbestos fijos y atrapados en el cuerpo de la celda (construcción), monitoreo y control para actuar rápido en caso de accidentes, filtrado eficiente del aire, altos estándares de higiene industrial y disciplina operativa. Algunas plantas han logrado emisiones de menos de 1000 fibras/m^3.
    - Minimizar las emisiones de asbestos al agua mediante el uso de filtros de

prensa al agua de desecho. Algunas plantas han logrado niveles de emisiones de menos de 1g de asbestos por tonelada de capacidad de producción de cloro como promedio anual.

- Implementar métodos químicos o térmicos en el tratamiento de aguas residuales para desnaturalizar las fibras contenidas y hacerlas menos dañinas. Con estas medidas es posible eliminar las fibras.

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

AMONIACO

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. Consumo de energía,
2. Emisiones de NOx al aire,
3. Emisiones de NH_3 al agua y aire,
4. Emisiones de SOx al aire,
5. Emisiones en paros/arranques y operación anormal.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Para la selección de proceso la MTD es utilizar procesos de reformado convencional, reformado primario reducido o reformado auto térmico de intercambio de calor por sus características y mejor desempeño en general.

Para hacer eficiente el consumo de energía las MTD incluyen:

1. Precalentado extendido de la alimentación de hidrocarburos,
2. Precalentamiento de aire de combustión,
3. Instalación de una segunda turbina de gas generación de energía eléctrica,
4. Modificar o diseñar los quemadores de hornos para asegurar una adecuada distribución del gas,
5. Pre reformado en combinación con un proyecto adecuado de ahorro de vapor,
6. Mejorar la remoción de CO_2 (lavadores de K_2CO_3 caliente, catalizadores especiales) de ser posible para el uso como materia prima para otros procesos,
7. Desulfuración a menor temperatura,
8. Cambio de conversión isotérmica (remoción continua de calor de reacción, evita la síntesis de Fisher-Tropsch que generan alcoholes, esteres, ácidos, cetonas, aldehídos y otros hidrocarburos),
9. Uso de partículas de catalizador más pequeñas en los convertidores de NH_3,
10. Uso de catalizadores que trabajen a menor presión para la síntesis de NH_3,
11. Uso de catalizadores resistentes al azufre para la reacción de intercambio de gas de síntesis obtenido por oxidación parcial (permite la remoción de CO_2 y H_2S en

una etapa),
12. Implementación de un lavado con nitrógeno líquido como etapa de purificación final del gas de síntesis (remueve CO_2, CO y CH_4, aumenta la eficiencia de conversión de la planta, elimina la necesidad de purga de gas),
13. Enfriamiento indirecto del reactor de síntesis de amoniaco,
14. Implementación de un sistema avanzado de control de proceso,
15. Implementar un programa de auditorías de uso eficiente de energía.

La aplicación de combinaciones de las anteriores técnicas logran un consumo de energía de 27.6 a 31.8GJ/ton de NH_3 (cálculo con el poder calorífico bajo o LHV). Como se puede apreciar, varias técnicas de ahorro de energía también disminuyen emisiones de contaminantes de forma directa.

Para reducir la emisión de NOx las MTD son las siguientes:

1. Reducción selectiva no catalítica en el reformador primario, si el horno permite y tiene la temperatura y tiempo de retención adecuados,
2. Quemadores de bajos NOx,
3. Remoción de NH_3 de la purga y gases de separación súbita (lavador de agua, los gases lavados se queman en la sección de reformación, la solución con el NH_3 removido se recicla o se destila para recuperarlo),
4. Desculturización a baja temperatura para el proceso de reformado auto térmico de intercambio de calor (elimina emisiones de SOx, ahorra energía también).

El nivel de emisiones de NOx aplicando una combinación de técnicas anteriores es de 90 a 230mg/Nm^3 procesos de reformado convencional y de reformado primario reducido, 80mg/Nm^3 para el proceso de reformado auto térmico de intercambio de calor con calentador de aire de proceso y 20mg/Nm^3 para el proceso de reformado auto térmico de intercambio de calor con calentador auxiliar. Una emisión específica 0.29 a 0.32kg de NOx por tonelada de NH_3 se puede tomar como factor de emisión para plantas con reformado convencional y de reformado primario reducido mientras que una de 0.175kg/ton de NH_3 para plantas con reformado auto térmico de intercambio de calor. Estos factores son para plantas “ejemplo” o “benchmark” que aplican combinaciones de MTD en Europa. No se ha establecido una correlación entre los niveles de concentración de NOx (mg/Nm^3) y la generación del producto (ton de NH_3).

Para reducir las emisiones de amoniaco la MTD son:

1. Remoción de NH_3 con lavadores,
2. Recuperación de NH_3 de los gases de purga y gases de separación súbita en sistemas cerrados.

Para reducir las emisiones de SOx la MTD consiste en la combinación de unidades Clauss con tratamiento de gases de cola.

Para disminuir las emisiones en paros, arranques y operación anormal, las MTD

incluyen:

1. Minimizar el tiempo de arranque y paro usando interlocks y secuencias lógicas operacionales,
2. Utilizar gas inerte de reciclo para precalentar,
3. Aplicar tasas máximas de calentamiento para equipos y catalizadores (ser prudente),
4. Reducción de la temperatura baja de cambio del catalizador usando un gas inerte como portador,
5. Poner en operación el ciclo de síntesis lo más rápido posible,
6. Enviar a antorcha o quemador elevado los venteos de gases no tratables.

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

UREA Y UAN

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. Desempeño y consumo eficiente de energía en el proceso,
2. Emisiones de polvos y NH_3,
3. Emisiones de contaminantes en descargas de agua y consumo de este insumo.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Las MTD para mejorar el desempeño y consumo de energía del proceso de esta industria son:

- Para instalaciones de lavado existentes, continuar con la aplicación de la tecnología de lavado,
- Para instalaciones nuevas, aplicar el concepto de reciclo total de corrientes de lavado,
- Para instalaciones existentes de reciclo total convencional, solo en caso de incremento de capacidad de producción sustancial, actualizar la tecnología de lavado utilizada,
- Mejorar, en la medida de lo posible, la integración energética de la planta, particularmente de la sección de lavado,
- Aplicar en lo posible, la tecnología de condensación y reacción.

Las MTD para mejorar el desempeño y consumo de energía del proceso, concretamente aplicados a la etapa de acabado, de esta industria son:

1. Utilizar enfriadores de banco de platos para el producto,
2. Re direccionar los finos de urea hacia la solución concentrada de urea,
3. Seleccionar adecuadamente los tamices y molinos, procurar los molinos de

rodillo o de cadena,
4. Implementar sistemas de medida y control de distribución de tamaño de partícula.

Para reducir las emisiones de NH_3 y polvos, se tienen las siguientes MTD:

1. Tratar todos los gases provenientes de secciones húmedas con lavadores, tomando en cuenta el límite de concentración explosiva y reciclando las soluciones de NH_3 resultantes al proceso,
2. Reducir las emisiones de polvos y NH_3 de la etapa de granulado mediante lavadores, optimización de las torres de granulado y el reúso de las soluciones de lavado usadas en sitio. Preferentemente usando lavadores ácidos o si no es posible, neutros (con agua).

Los niveles de emisión logrados son de 3 a 35mg/Nm^3 de NH_3 y de 15 a 55mg/Nm^3 de partículas en la etapa de granulado. No se tiene una cuantificación de la emisión de la aplicación de lavado de gases de desecho de secciones húmedas.

Para mejorar la emisión de contaminantes en descargas de agua y consumo de este insumo, se tienen las siguientes MTD:

1. Tratar el agua de proceso con etapas de desorción e hidrólisis para mejorar significativamente los niveles de NH_3 y urea presentes. Adicionalmente se pueden añadir etapas de tratamiento biológico. También se aceptan técnicas con igual o superior desempeño,
2. Reciclar o reusar el agua tratada en sitio o fuera de éste, cuidando la calidad necesaria para cada aplicación.

Los niveles de urea y NH_3 alcanzados por plantas “ejemplo” son de menos de 1ppm_w (partes por millón en peso) para ambos contaminantes en plantas nuevas y menos de 10 ppm_w de NH_3 y menos de 5 ppm_w de urea para plantas existentes.

Las variables monitorear prioritariamente son:

- Materias primas: NH_3, CO_2,
- Insumos consumidos: Energía eléctrica, vapor (generalmente dos grados),
- Insumos generados: Energía eléctrica, vapor (generalmente 1 o dos grados), condensado,
- Productos: urea, agua.

Además de las variables anteriores, se pueden sumar otras que se consideren en sitio por los ingenieros. Adicionalmente, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

ÁCIDO NÍTRICO

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. Uso eficiente de energía,
2. Emisiones de N_2O al aire en operación normal,
3. Emisiones de NOx al aire en operación normal,
4. Emisiones de NOx al aire durante el arranque/paro de la planta.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD):

Para mejorar el desempeño y consumo eficiente de energía, la MTD propuesta es cogenerar energía eléctrica y/o vapor, así como aprovecharlo en sitio de ser posible o subirlo a la red de consumo.

Para disminuir las emisiones de N_2O las MTD existentes son:

1. Optimizar la filtración de materias primas,
2. Optimizar la mezcla de materias primas,
3. Optimizar la distribución de gas sobre el catalizador,
4. Monitorear el desempeño del catalizador y ajustar la longitud de la campaña de producción,
5. Optimizar la tasa NH_3/aire (cuidar el límite bajo de explosividad de la mezcla),
6. Optimizar la presión y temperatura de trabajo en la etapa de oxidación,
7. Promover la descomposición del N_2O mediante el diseño de cámaras de reacción más grandes (mayor tiempo de residencia, para nuevas plantas principalmente),
8. Implementar sistemas de descomposición catalítica en la cámara de reacción (catalizadores selectivos en la zona de alta temperatura, 800 a 950ºC),
9. Implementar un sistema combinado de abatimiento de NOx y N_2O para los gases de cola (se instala una unidad o reactor combinado de De-N_2O y De-NOx entre el calentador (con gas caliente de proceso) y la turbina de expansión final del gas de cola que consiste en un catalizador de Fe-zeolita combinado con la inyección intermedia de NH_3.

Las emisiones de N_2O asociadas a plantas nuevas que aplican combinaciones de las MTD anteriores son de 0.12 a0.16kg/ton de HNO_3 (al 100%) producido, que equivale a una concentración de 20 a 100ppm_v.

Las emisiones de N_2O asociadas a plantas existentes que han experimentado con el reactor combinado de abatimiento de NOx y N_2O de 0.12 a0.1.85kg/ton de HNO_3 (al 100%) producido, que equivale a una concentración de 20 a 300ppm_v. El resultado anterior no deja satisfechos a todos (en la Unión Europea) ya que se tiene poca experiencia con esta tecnología y existen una serie de problemas técnicos que hay que ajustar todavía.

Para disminuir las emisiones de NOx las MTD existentes son:

1. Optimización de la etapa de absorción (presión temperatura, contacto adecuado entre el NOx, O_2 y H_2O),
2. Implementar un sistema combinado de abatimiento de NOx y N_2O para los gases de cola (visto anteriormente),
3. Implementar sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) (se usa NH_3 para reducir los NOx a N_2 y H_2O, se logra una conversión de NOx entre el 80 y 97%, consume menos NH_3 que el NSCR aunque con este último genera energía adicional recuperable. Plantas que lo usan logran emisiones de 74 a 100pm_v),
4. Adición de H_2O_2 en la última etapa de absorción.

Con la aplicación de combinaciones de las MTD anteriores plantas nuevas logran emisiones de NOx de 5 a 75ppmv, las plantas existentes que han hecho lo mismo logran emisiones de 5 a 90ppmv. Algunas plantas han logrado emisiones de menos de 5ppmv. (En algunos casos, consideraciones de seguridad respecto a los depósitos de nitrato de amonio restringen la efectividad del SCR o la adición de H_2O_2, llegando a 150ppmv).

Para disminuir las emisiones de NOx en arranques y paros generalmente se requiere de mucho cuidado y trabajo de parte de los ingenieros de proceso, sin embargo, existen algunas recomendaciones, clasificadas como MTD que pueden ayudar aunque su efecto es relativamente menos efectivo que otras MTD (para otros aspectos) y en ocasiones no está claramente determinado, las MTD de final de tubo que al respecto son:

1. Calentamiento de gas de cola,
2. Instalar una unidad de SCR de baja temperatura pero con un largo intervalo de operación (reducir NOx desde 120ºC a 180ºC según el catalizador) para operar en el arranque y en la operación normal,
3. Instalar un lavador cáustico de carbonato de sodio o NH_3 álcali,
4. Instalar una torre con material seco adsorbente, como la sílice en gel o tamices moleculares.

Las MTD anteriores son menos adecuadas durante los paros por las caídas de presión y temperatura, queda en los ingenieros de proceso hacer lo posible para lidiar con las eventualidades de cada caso.

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

SALES DEL ÁCIDO NÍTRICO (NITRATO DE AMONIO Y CALCIO-NITRATO DE AMONIO)

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. Desempeño energético y ambiental de la etapa de neutralización/evaporación,

2. Desempeño energético y ambiental de la etapa de acabado,
3. Emisiones de polvos de dolomita,
4. Consumo de agua y emisión de contaminantes en descargas.

Para mejorar el desempeño y consumo eficiente de energía, se tienen las siguientes MTD aplicadas concretamente para optimizar la etapa de neutralización/evaporación y/o para vaporizar el NH_3:

1. Utilizar el calor de reacción para precalentar el HNO_3 y/o para vaporizar el NH_3 (la reacción es exotérmica y así se aprovecha esa energía),
2. Operar la etapa de neutralización a presión elevada y generar vapor,
3. Usar el vapor generado para la evaporación de agua de la solución de nitrato de amonio,
4. Recuperar calor residual del agua de enfriamiento de proceso,
5. Usar el vapor generado para el tratamiento de condensados de proceso,
6. Usar el calor de reacción para aumentar la evaporación de agua.

Para mejorar el desempeño y consumo eficiente de energía, se tienen las siguientes MTD aplicadas concretamente para optimizar la etapa de acabado.

1. Utilizar intercambiadores de banco de platos para enfriar el producto,
2. Reciclar aire caliente (el aire de secado se filtra y luego se usa como aire de dilución para el sistema de combustión del secador. La humedad del aire es un factor importante),
3. Seleccionar/optimizar adecuadamente los tamices y molinos (reduce la cantidad de material reciclado, ahorra energía, incrementa la capacidad de la planta)
4. Usar “surge hoppers” (igual que el anterior),
5. Implementar sistemas de medida y control de distribución de tamaños de partículas de producto (igual que el anterior).

Para mejorar las emisiones de polvos de dolomita durante la molienda de ésta, la MTD es implementar filtros de tela para reducir las emisiones a menos de 10mg/Nm^3. No se tiene información de plantas que hayan aplicado esta MTD.

Para mejorar el consumo de agua y las emisiones de contaminantes en descargas la MTD es implementar una PTAR con tratamiento biológico (y/o con otras técnicas iguales o mejores) para reciclar el agua de proceso en sitio (de preferencia) o fuera de éste.

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

ÁCIDO CLORHÍDRICO

Puesto que es obtenido de muchas formas y procesos, las MTD serán en cada caso para el proceso que lo genere (la industria del cloro álcali es una fuente, otra es la de

destrucción de compuestos orgánicos halogenados, ya sea como desechos o como subproductos de síntesis de la industria química orgánica fina, entre otras fuentes).

ÁCIDO SULFÚRICO

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. Uso eficiente de energía,
2. Tasas de conversión y emisiones de SO_2,
3. Emisión de nieblas de SO_3/H_2SO_4,
4. Emisiones de NOx.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Para mejorar el uso de energía la MTD es recuperar energía del proceso mediante cogeneración de vapor, electricidad y la recuperación de energía a partir del agua caliente (del enfriado de ácido por ejemplo).

Para mejorar la tasa de conversión y emisiones de SO_2 se tienen las siguientes MTD.

1. Procesos de doble contacto, doble etapa de absorción,
2. Procesos de simple contacto, simple etapa de absorción,
3. Adición de una 5ta cama de catalizador,
4. Usar un catalizador de Cs en la 4 o 5ta cama catalítica (puede operar a menores temperaturas),
5. Cambiar, de ser posible, de una etapa de absorción a dos (si el gas crudo contiene más del 4% v/v de SO_2, se puede instalar un absorbedor intermedio)
6. Incrementar la tasa O_2/SO_2 en el gas de entrada (mueve el equilibrio termodinámico a favor de la conversión),
7. Implementar procesos de catálisis húmeda,
8. Monitoreo y reemplazo oportuno del catalizador, especialmente de la primera cama,
9. Reemplazar el arco de ladrillos de los convertidores por convertidores de acero inoxidable (los primeros son porosos y pueden dejar pasar parte de los gases aunque tienen una mayor capacidad calorífica que facilita las operaciones de paro y arranque),
10. Mejorar la limpieza del gas (partes metálicas),
11. Mejorar la filtración del aire mediante un sistema de dos etapas,
12. Mantener la eficiencia de intercambiadores de calor (mantenimiento efectivo),
13. Mejorar la filtración de azufre mediante filtros de pulido (quemado de azufre),
14. Lavado de gases de cola (con NH3, ZnO o sulfacida) entendiendo que el reciclado de los subproductos generados debe de ser factible.

Con una combinación de las MTD anteriores se han logrado conversiones de hasta

99.92 y se emiten de 15 a 680mg/Nm^3 en plantas nuevas y existentes. Otra MTD es el monitoreo constante de SO_2 para correlacionarlo con la conversión y el efecto de las mejoras añadidas.

Las MTD propuestas para minimizar la generación de nieblas de SO_3/H_2SO_4 son las siguientes:

1. Utilizar azufre con bajo contenido de impurezas (si es la fuente de azufre),
2. Secado adecuado del gas de entrada y el aire de combustión (procesos de contacto seco),
3. Utilizar un área de condensación mayor (para el proceso de catálisis húmeda)
4. Adecuada tasa circulación de ácido y distribución,
5. Utilizar filtros de candelabro de alto desempeño después de la absorción,
6. Control adecuado de la concentración y temperatura del absorbedor ácido,
7. Aplicar técnicas de recuperación y abatimiento en el caso del proceso húmedo como el ESP o el WESP, lavado húmedo.

Para la minimización de emisiones de NOx la MTD sugerida es utilizar quemadores de bajos NOx para quemar azufre, se han logrado niveles de 20mg/Nm^3 en algunas plantas. Otra MTD de operación es el de reciclar los gases de salida del lavado del H_2SO_4 (producto) hacia los gases de contacto.

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

ÁCIDO FLUORHÍDRICO

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. Uso eficiente de energía,
2. Emisiones de SO_2 y fluoruros en gases de cola,
3. Emisiones de polvos.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Para mejorar el uso de energía las MTD disponibles son las siguientes:

1. Precalentar la alimentación de H_2SO_4,
2. Optimizar el diseño del kiln y el control del perfil de temperaturas del mismo (doble chaqueta en el kiln y sistema de control de flujo de gases),
3. Utilizar un sistema de pre-reactor (un reactor rotatorio que sirve para mezclar y calentar las materias primas, hecho de materiales adecuados para manejar una mezcla pastosa sumamente corrosiva y caliente),
4. Implementar un sistema de recuperación de energía de los gases de

calentamiento del kiln,
5. Calcinación de los minerales (utilizar un quemador separado para calcinar la fluoresparita, lo que reduce el consumo general de energía y el tamaño del kiln, además se reduce la emisión de SO_2).

Con la implementación de combinaciones de las anteriores MTD se han logrado consumos de energía para el calentamiento del kiln de 4 a 5GJ/ton de HF ((al 100%) para producto anhidro y de 4.5 a 6GJ/ ton de HF (al 100%) anhidro o en soluciones.

Para mejorar las emisiones de SO_2 y HF en los gases de cola, la MTD consiste en el lavado con agua o con solución alcalina de éstas. Las emisiones alcanzables son de 0.001 a 0.01kg de SO_2 por ton de HF (al 100%) y de 0.6 a 5mg/Nm^3 de fluoruros (como HF).

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

ÁCIDO FOSFÓRICO

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. La eficiencia de la conversión a P_2O_5,
2. Emisión de nieblas de H_3PO_4,
3. Emisiones de fluoruros al aire y al agua,
4. Tratamiento de aguas de desecho,
5. Polvos de roca de fosfato,
6. Manejo de subproductos.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Para mejorar la eficiencia de conversión a P_2O_5 de procesos de vía húmeda, en plantas existentes se tienen las siguientes MTD:

1. En la selección de procesos, preferir el del dihidrato o el del dihidrado mejorado,
2. Incrementar el tiempo de residencia,
3. Implementar una etapa de re cristalización (por ejemplo para procesos HRC, HDH-1, HDH-2, DH/HH o DHH),
4. Repulpeo, (que es una optimización del proceso de re cristalización del hemihidrato HRC o HDH-1),
5. Implementar una etapa de doble filtración (es una mejora al proceso del hemi-dihidrato y al del di-hemididrato),
6. Reciclo de agua de la pila de fosfoyeso (de la filtración con agua, se genera una solución de ácido débil que se puede reenviar a los tanques de reacción),
7. Una mejor selección de la roca de fosfato a utilizar (mayor contenido de $Ca_3(PO_4)_2$, menos impurezas).

Con una combinación de las técnicas anteriores, se pueden obtener eficiencias (de P_2O_5) del 94 a 98%. Para plantas nuevas la MTD para lograr eficiencias del 98% o más es utilizar el proceso de re cristalización con una etapa doble de filtración. Además, las MTD anteriores ayudan a disminuir el consumo de agua.

Para mejorar las emisiones de nieblas de H_3PO_4 al aire, se tienen las siguientes MTD:

1. Separadores especiales para eliminar las nieblas con H_3PO_4 de los vapores de los enfriadores súbitos de vacío (vacuum flash coolers) y evaporadores al vacío. (reduce también la emisión de fosfatos en aguas de desecho),
2. Bombas de anillo líquido con reciclado del anillo líquido al proceso,
3. Lavado con reciclado de efluente.

Para la mejora de emisiones de fluoruros al aire y al agua la MTD es utilizar lavadores con soluciones adecuadas para recuperarlo, por ejemplo, con agua, formando HF para luego recuperarlo, con ácido fluorosilísico (H_2SiF_6) que cataliza la formación de SiO_2 y el mismo ácido, formando una solución de 20 a 25% en peso de H_2SiF_6 que es un subproducto. Con estas técnicas se puede llegar a tener emisiones de 1 a 5mg/Nm^3 de fluoruros (expresados como HF).

Para la mejora de emisiones de fluoruros al agua la MTD consiste en el uso de un sistema indirecto de condensación.

Para mejorar la calidad del tratamiento de las aguas de desecho del proceso, las MTD encontradas son las siguientes:

1. Neutralización con cal,
2. Filtración y sedimentación,
3. Reciclar sólidos a la pila de fosfoyeso.

Para la mejora de las emisiones de polvos y de la roca de fosfato utilizada como materia prima, las MTD es utilizar transporte de cintas o bandas, almacenamiento en bodegas cerradas y labores de limpieza y barrido de los suelos y áreas de manejo de este material.

Para el mejor manejo de subproductos, las MTD incluyen la venta de la solución de H_2SiF_6 (Cuidar la calidad requerida) y el yeso obtenido (con impurezas de fosfatos en mayor o menor grado). Si no es posible colocarlas en el mercado, se tiene que disponer de ellos como residuos de la forma más adecuada.

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

SUPERFOSFATOS

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. Reducir las emisiones de polvos,
2. La eficiencia y desempeño ambiental de la etapa de terminado,
3. Emisión de fluoruros al aire,
4. Volumen de agua consumido,
5. Desempeño ambiental en general.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Para reducir la emisión de polvos, la MTD en la molienda de roca es el uso d filtros de tela o de cerámica. Con esta técnica se logran emisiones de 2.5 a 10mg/Nm^3. La MTD para evitar la dispersión de polvos de roca de fosfato es el uso de cintas o bandas transportadoras, almacenamiento en interiores cerrados y operaciones frecuentes de limpieza y barrido en las zonas de almacenamiento y manejo de estos materiales.

Las MTD disponibles para mejorar la eficiencia y el desempeño ambiental de la etapa de acabado son las siguientes:

Para mejorar el desempeño y consumo eficiente de energía, se tienen las siguientes MTD aplicadas concretamente para optimizar la etapa de acabado:

1. Utilizar intercambiadores de banco de platos para enfriar el producto,
2. Reciclar aire caliente (el aire de secado se filtra y luego se usa como aire de dilución para el sistema de combustión del secador. La humedad del aire es un factor importante),
3. Seleccionar/optimizar adecuadamente los tamices y molinos (reduce la cantidad de material reciclado, ahorra energía, incrementa la capacidad de la planta),
4. Usar “surge hoppers” (igual que el anterior),
5. Implementar sistemas de medida y control de distribución de tamaños de partículas de producto (igual que el anterior).

Para mejorar las emisiones de fluoruros la MTD es utilizar lavadores con soluciones adecuadas. Se pueden lograr emisiones de 0.5 a 5mg/Nm^3 de fluoruros (expresados como HF).

Para reducir el consumo de agua la MTD es la de reciclar las soluciones de lavado de gases (utilizadas) en la producción de superfosfatos y/o de solución de roca de fosfato acidulada.

Para mejorar el desempeño ambiental en general del proceso la MTD es el uso de ciclones, filtros de tela, lavadores húmedos y combinados (elimina varios contaminantes a la vez, es un sistema que combina absorción con una o más

soluciones y zona de eliminación de niebla para tratar una o más corrientes de proceso al mismo tiempo) en etapas de proceso como neutralización, granulación, secado, recubrimiento superficial y enfriamiento. La aplicación de estas técnicas ha llevado a plantas a tener emisiones al aire de 5 a 30mg/Nm^3 de NH_3, de 1 a 5mg/Nm^3 de fluoruros (medidos como HF), de 10 a 25mg/Nm^3 de polvos (más del 80% de eficiencia) y de 4 a 23mg/Nm^3 de HC. (Los mejores resultados son con una solución ácida de HNO_3 en los lavadores, con otros ácidos se obtienen resultados más cercanos al valor superior).

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

FERTILIZANTES COMPUESTOS

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. Emisión de polvos de la molienda de la roca de fosfato,
2. Emisiones de NOx y fluoruros de la digestión de la roca de fosfato,
3. La eficiencia y desempeño ambiental de la etapa de terminado,
4. Desempeño ambiental en general,
5. Volumen de aguas de desecho.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Para reducir la emisión de polvos, la MTD en la molienda de roca es el uso de filtros de tela o de cerámica. Con esta técnica se logran emisiones de 2.5 a 10mg/Nm^3. La MTD para evitar la dispersión de polvos de roca de fosfato es el uso de cintas o bandas transportadoras, almacenamiento en interiores cerrados y operaciones frecuentes de limpieza y barrido en las zonas de almacenamiento y manejo de estos materiales.

Para disminuir las emisiones de NOx y fluoruros de la etapa de digestión de la roca de fosfato, las MTD disponibles son las siguientes:

1. Control adecuado de proceso (la temperatura es una variable importante),
2. Una adecuada tasa de roca/ácido,
3. Selección de la roca de fosfato usada como materia prima,
4. Lavado multietapa con una solución de nitrato de amonio que se recicla al proceso (cuidar la concentración). Esta medida también sirve para tratar los gases de la separación y lavado de arena y la filtración y lavado con $Ca(NO_3)_2.4H_2O$.

Con la aplicación de una combinación de las técnicas anteriores se logran emisiones de 100 a 425mg/Nm^3 de NOx y de 0.3 a 5mg/Nm3 de fluoruros (medidos como HF).

Para mejorar la eficiencia y desempeño de la etapa de acabado, se tienen las siguientes MTD:

1. Utilizar intercambiadores de banco de platos para enfriar el producto,
2. Reciclar aire caliente (el aire de secado se filtra y luego se usa como aire de dilución para el sistema de combustión del secador. La humedad del aire es un factor importante),
3. Seleccionar/optimizar adecuadamente los tamices y molinos (reduce la cantidad de material reciclado, ahorra energía, incrementa la capacidad de la planta),
4. Usar “surge hoppers” (igual que el anterior),
5. Implementar sistemas de medida y control de distribución de tamaños de partículas de producto (igual que el anterior).

Para mejorar el desempeño ambiental en general del proceso la MTD es el uso de ciclones, filtros de tela, lavadores húmedos y combinados (elimina varios contaminantes a la vez, es un sistema que combina absorción con una o más soluciones y zona de eliminación de niebla para tratar una o más corrientes de proceso al mismo tiempo) en etapas de proceso como neutralización, granulación, secado, recubrimiento superficial y enfriamiento. La aplicación de estas técnicas ha llevado a plantas a tener emisiones al aire de 5 a 30mg/Nm^3 de NH_3, de 1 a 5mg/Nm^3 de fluoruros (medidos como HF), de 10 a 25mg/Nm^3 de polvos (más del 80% de eficiencia) y de 4 a 23mg/Nm^3 de HC. (los mejores resultados son con una solución ácida de HNO_3 en los lavadores, con otros ácidos se obtienen resultados más cercanos al valor superior).

Para disminuir el consumo de agua y los volúmenes de agua de desecho la MTD consiste en el reciclo de aguas y licores de lavado y de enjuague al proceso mediante el uso de calor residual para la evaporación de agua. Para el resto del agua se debe aplicar tratamiento biológico con etapas de nitrificación y de nitrificación, precipitación de compuestos de fósforo.

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

FOSFATOS PARA ALIMENTOS HUMANOS, DE ANIMALES, FÁRMACOS Y DETERGENTES

Para los **fosfatos usados en detergentes** como el STPP obtenido en un **proceso de pretratamiento del ácido fosfórico “verde”**, las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental en esta industria son las siguientes:

1. Las tortas de yeso y otras impurezas provenientes de las materias primas usadas (parte húmeda del proceso),
2. Emisiones de fluoruros, nieblas de H_3PO_4 (expresado como P_2O_5) y polvos,
3. Eficiencia en el consumo de energía.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Para disminuir la producción de residuos sólidos como el yeso, las MTD que se tienen son las siguientes:

1. Minimizar el consumo de materias y por ende, el consumo de energía y las descargas de desechos sólidos mediante acuerdos de largo plazo con los proveedores de ácido fosfórico verde sobre la calidad de éste. El monitoreo de la concentración del ácido y las impurezas contenidas en él debe de ser la base del trabajo de ambas partes,
2. Si la roca de fosfato se utiliza directamente como materia prima, se debe de hacer un trabajo similar,
3. Mantener el consumo de materias primas en un intervalo máximo de 580 a 605kg de P_2O_5 equivalente y de 570 a 600kg de NaOH equivalente por tonelada de STPP como producto, mediante la optimización de las operaciones de precalentamiento, neutralización y purificación del ácido fosfórico verde,
4. Dependiendo de la calidad del ácido verde usado y la exigencia de calidad del producto final (STPP grado detergente), hacer los ajustes necesarios para producir yeso con valor comercial (considerando la calidad y forma) y en general para reducir la cantidad total de este residuo/subproducto a un nivel de 100 a 230kg por tonelada de STPP como producto en base seca. (el punto anterior es un buen principio, otros ajustes son necesarios y dependen mucho de las características particulares de cada sitio).

Para disminuir la emisión de fluoruros, fosfatos y polvos a niveles por debajo de 0.5kg F/ton de STPP seco, 0.5kg P_2O_5 equivalente/ton de STPP seco (corrientes húmedas) y 0.9kg de polvos/ton de STPP seco (corrientes secas) las MTD son la aplicación de técnicas preventivas (la etapa de concentración de la solución orto fosfato de sodio y calcinación del STPP son las mayores áreas de oportunidad en este sentido) y de abatimiento (uso de ciclones, lavadores de gas, filtros de bolsas).

Para reducir el consumo de energía a un intervalo de 5 a 12GJ/ton de STPP seco, las MTD son controlar la concentración del ácido usado. En este proceso también tiene que ver la concentración del ácido adquirido por lo que el trabajo y dialogo con los proveedores puede ser importante para disminuir el consumo energético en ambas industrias (o en la misma si es una planta integrada). La optimización energética de las etapas de concentración de la solución orto fosfato de sodio y calcinación del STPP son también áreas de oportunidad para lograr este objetivo.

Para los fosfatos usados en **detergentes y alimentos** como el STPP obtenido en un **proceso húmedo de ácido fosfórico purificado**, las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental son las mismas pero las MTD se ajustan a este proceso y son:

Para disminuir la producción de residuos sólidos como el yeso:

1. Minimizar el consumo de materias y energía, utilizando acido fosfórico grado purificado (no para fertilizantes) o grado puro térmico (generado con el proceso ´térmico, no húmedo) para alimentos (ver descripción de proceso),
2. Mantener un nivel de consumo de materias primas en un intervalo máximo de 581 a 588kg de P_2O_5 equivalente y 545 a 550kg de NaOH equivalente por tonelada de STPP mediante la optimización de parámetros/etapas clave del proceso (calcinación, enfriamiento e hidratación, molienda y tamizado).

Para disminuir la emisión de fluoruros, fosfatos y polvos a niveles por debajo de 0.3kg F/ton de STPP seco, 0.5kg P_2O_5 equivalente/ton de STPP seco (corrientes húmedas) y 0.9kg de polvos/ton de STPP seco (corrientes secas) las MTD son la aplicación de técnicas preventivas (la etapa de concentración de la solución orto fosfato de sodio y calcinación del STPP son las mayores áreas de oportunidad en este sentido) y de abatimiento (uso de ciclones, lavadores de gas, filtros de bolsas).

Para reducir el consumo de energía a un intervalo de 4.8 a 8.3GJ/ton de STPP seco, las MTD son controlar la concentración del ácido usado. En este proceso también tiene que ver la concentración del ácido adquirido por lo que el trabajo y dialogo con los proveedores puede ser importante para disminuir el consumo energético en ambas industrias (o en la misma si es una planta integrada). La optimización energética de las etapas de concentración de la solución orto fosfato de sodio y calcinación del STPP son también áreas de oportunidad para lograr este objetivo.

Para los **fosfatos usados en alimentos de animales** como el $CaHPO_4$ (fosfato ácido de calcio o DCP) obtenido vía **ácido fosfórico**, las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental son:

1. La generación de residuos sólidos,
2. Emisión de fosfatos en descargas de agua de desecho,
3. Emisiones de polvos al aire,
4. Uso eficiente de energía.

Para disminuir la producción de residuos sólidos como el yeso, las MTD que se tienen son las siguientes:

1. Minimizar el consumo de materias y por ende, el consumo de energía y las descargas de desechos sólidos mediante la selección adecuada del ácido fosfórico purificado grado alimentos,
2. Mantener el consumo de ácido fosfórico grado alimentos y CaO (o $CaCO_3$) en un intervalo máximo de 400 a 500kg de P_2O_5 equivalente y de 200 a 300kg de Ca equivalente por tonelada producto (18% de fosfato diacido de calcio), mediante la optimización de las operaciones de precalentamiento, neutralización y purificación del ácido fosfórico verde.

Para la reducción de la emisión de fosfatos en descargas de aguas a un nivel de 0 a 5g de P por m^3 (de agua de desecho) la MTD es hacer lo necesario para evitar y si llegaran a ocurrir, recuperar los derrames de ácido de la etapa de acondicionamiento

y reacción. El reúso del agua también ayuda (Las fugas recuperadas en un sistema cerrado de drenaje se pueden usar para la dilución, el efluente del lavador de gases del reactor también se puede usar para la dilución).

Para la reducción de emisiones de polvos al aire de la etapa de secado a un intervalo de 10 a 20mg/Nm^3 las MTD son el uso de una combinación adecuada de medidas preventivas (uso de secadores rotatorios, de lecho fluidizado o de separación súbita (flash dryers)) y correctivas (ciclones, lavadores y filtros). El polvo recuperado se puede reciclar al proceso.

Para reducir el consumo de energía a un intervalo de 40 a 350kWh/ton de producto seco (18% DCP), las MTD son controlar la concentración del ácido usado. En este proceso también tiene que ver la concentración del ácido adquirido por lo que el trabajo y dialogo con los proveedores puede ser importante para disminuir el consumo energético en ambas industrias (o en la misma si es una planta integrada). La optimización general del proceso es también un área de oportunidad para lograr este objetivo.

Para los **fosfatos usados en alimentos de animales** como el $CaHPO_4$ (fosfato ácido de calcio o DCP) obtenido vía **ácido clorhídrico (o roca de fosfato)**, las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental son:

1. Impacto ambiental en general (energía, residuos, valor agregado),
2. Emisión de fosfatos en descargas de agua de desecho,
3. Emisiones de polvos al aire,
4. Emisiones de HCl al aire,
5. Uso eficiente de energía,
6. Residuos sólidos.

Para reducir el impacto ambiental general del proceso, las MTD incluyen:

1. integrar este proceso al de la producción de K_2SO_4 para minimizar el consumo de materias primas y energía,
2. Reducir el consumo de energía a un intervalo de 550 a 1150kWh por tonelada de producto (18% de DCP) seco mediante la optimización general del proceso (etapas como de dilución, digestión, cristalización, acondicionado de la roca, secado). Si procede en el mismo sentido si se hace la integración con la planta de K_2SO_4,
3. Mantener el consumo de materias primas en un intervalo de 1.3 a 1.5ton de roca de fosfato, 0.6 a 0.8ton de HCl (al 100%) y 0.125 a 0.290 ton de Ca (en CaO, $CaCO_3$ y/o en $Ca(OH)_2$) por tonelada de producto mediante el control y optimización del proceso (este punto está estrechamente ligado con el anterior),
4. Minimizar la generación de sólidos mediante el control y selección de la pureza de la roca de fosfato utilizada.

Para la reducción de la emisión de fosfatos en descargas de aguas a un nivel de 0 a 8g de P por m^3 (de agua de desecho) las MTD son: purificar corrientes de agua de

proceso y reúso de agua cuando es posible, tratar las corrientes de descarga (la recuperación de $CaCl_2$ no es una opción practica económica, técnica ni ambientalmente según los reportes de plantas europeas, los lodos de tratamiento contienen metales pesados en una forma química no lixiviable).

Para la reducción de emisiones de polvos al aire de la etapa de secado a un intervalo de 10 a 50mg de polvo por Nm^3 (corriente seca) la MTD es operarla a bajo nivel. Para otras etapas a un nivel de 10 a 20mg/Nm^3 la MTD es el uso de una combinación adecuada de medidas preventivas (cargadores equipados con sistemas integrados de eliminación de polvos, trenes y barcos con sistemas integrados o centralizados de eliminación de polvos, almacenamiento de materiales y productos en silos especialmente diseñados o bodegas cerradas, baídas de carga bien equipadas) y de abatimiento (ciclones, filtros etc.). Los polvos recuperados se reciclan al proceso.

Para recudir las emisiones de HCl a un nivel de 10 a 30mg de HCl por Nm^3 la MTD es utilizar una combinación adecuada de medidas preventivas (optimización del proceso en general) y de abatimiento (lavadores). Esto también ayuda a reducir los olores.

Para el caso de los **fosfatos usados en fármacos** (principalmente STPP), se utiliza el mismo grado que para alimentos (más bien la industria decidió utilizar el grado de fármacos para alimentos) por lo que las áreas de oportunidad de desempeño ambiental y MTD son las mismas ya expuestas.

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

CARBONATO Y BICARBONATO DE SODIO (CENIZA DE SODIO)

Como ya se ha visto, el carbonato de sodio se puede obtener por varios procesos, algunos de ellos se pueden considerar más propios de la industria minera que de la química, otros como el proceso Solvay, es el caso contrario. Dada la importancia que tiene este proceso, es el descrito con mayor detalle en este documento como representativo de la industria de la ceniza de sodio. Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental para dicho proceso son las siguientes:

1. Eficiencia material limitada dada las restricciones de equilibrio químico. Con una conversión de Na^+ cerca del 70% y del CO_3^{-2} cercana al 80%, se tiene un impacto notable y directo en el medio ambiente,
2. La influencia de la calidad y pureza de las materias primas utilizadas (incluido el contenido de metales pesados), particularmente la de piedra caliza, en el impacto ambiental general del proceso,
3. El alto volumen de aguas de desecho descargadas,
4. La carga de sólidos suspendidos en aguas de desecho, que incluyen metales pesados contenidos en las materias primas, así como las posibilidades limitadas

de separarlos de ellas en sitio. Las mejores alternativas al respecto por lo regular dependen de la administración local dado el alto nivel de variabilidad encontrado en las condiciones de las diferentes plantas actvias.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

1. El consumo total de sal en la salmuera cruda debe de procurarse mantener entre 1.5 y 1.7ton de NaCl por tonelada de Na_2CO_3 (producto), aunque en algunos casos se justifique un consumo de hasta 1.8ton de sal/ton de Na_2CO_3 producto. (como la calidad de la salmuera cruda y la temperatura local del agua de enfriamiento),
2. El consumo total de piedra caliza en sitio debe de procurar mantenerse entre 1.1 y 1.5ton/ton de Na_2CO_3 (producto), aunque en algunos casos se justifique llegar hasta 1.8ton/ton de Na_2CO_3 (producto), dependiendo de la calidad de la piedra caliza disponible (bajo contenido de carbonato, pobre desempeño en el quemado etc.),
3. Selección apropiada de la piedra caliza, comprada u obtenida en cantera propia, prefiriendo aquella que tenga alto contenido de carbonato de calcio (95 a 99% de preferencia), con bajo contenido de $MgCO_3$, SiO_2, SO_3, $Al2O_3$ y $F2O_3$. Características físicas apropiadas (tamaño de partícula, dureza, porosidad, propiedades de quemado), contenido menor de elementos como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn. (en algunos casos no es posible obtener piedra caliza de buena calidad),
4. Mantener el consumo de energía entre 9.7 y 13.6GJ/ton de Na_2CO_3 (producto denso) y entre 8.8 a 12.8GJ/ton de Na_2CO_3 (producto ligero), lo que equivale a un gasto de energía en el kiln de entre 2.2 y 2.8GJ/ton de material alimentado mediante el diseño y operación integrados de la planta (kilns, compresores, columnas de carbonatación, filtros, calcinadores bien diseñados y térmicamente integrados) y mediante la cogeneración de vapor y energía eléctrica con unidades combinadas de energía y calor (CHP). En plantas “ejemplo” se ha logrado niveles de eficiencia de hasta el 90% ya que toda la energía recuperada del proceso se usa en el. Disminuyendo notablemente los consumos de combustibles,
5. Lograr y mantener emisiones de del proceso, entre 0.2 y 0.4ton de CO_2 (al 100%) por tonelada de Na_2CO_3 (producto) mediante el diseño y operación integrados de la planta (ya mencionado) y la integración de la planta de Na_2CO_3 con la de $NaHCO_3$ para producir ambos al mismo tiempo,
6. Considerar el uso de kilns verticales de varios niveles, que permiten una eficiencia mayor y menor emisión de contaminantes al quemar la piedra caliza. La concentración de CO_2 en los gases de salida de estos hornos es del 36 al 42%, lo que favorece la formación del producto,
7. Recuperación elevada de NH_3 mediante una sección de destilación eficientemente operada para disminuir la emisión de este compuesto en las aguas de descarga. Los niveles de concentración que pueden alcanzarse son de menos de 0.9kg de NH_3/ton de Na_2CO_3 producido. (Plantas con equipo viejo no son capaces de alcanzar estos niveles por los consumos adicionales de vapor y

sus repercusiones ambientales asociadas y por el incremento de costo),

8. Mantener la descarga de aguas de la unidad de destilación entre 8.5 y 10.7m^3/ton de Na_2CO_3 producido y una concentración de sólidos suspendidos entre 0.09 a 0.24ton (de sólidos) por Na_2CO_3 producido mediante una operación eficiente y alguna de las siguientes técnicas en concreto:

    - Selección de materias primas. (Influye mucho una adecuada selección de coque, piedra caliza y sal para la salmuera. Los sólidos suspendidos contienen metales y otros elementos asociados como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn entre otros,
    - Remoción de sólidos suspendidos (los metales pesados están asociados a ellos) con hidrociclones múltiples y clasificadores,
    - Estanques de sedimentación,
    - Disposición final subterránea (cuidar detalles, aplicar correctamente el método apropiado).

9. En la descarga efluentes líquidos de desecho, procurar que no se acumulen los desechos sólidos en un lugar,
10. Implementar, en lo posible, un sistema de manejo de aguas de desecho flexible que permita tratar los efluentes adecuadamente y recuperar subproductos que pueden ser útiles (destilación de amoniaco, separación de sólidos y líquidos, neutralización, sedimentación, recuperación de sólidos etc.),
11. Si no existen opciones de aprovechamiento de los posibles subproductos ($CaCl_2$, NH_4Cl y en ciertos casos, otros carbonatos, sulfatos, Ca, Mg, iones de metales mesados) disponerlos adecuadamente,
12. Reducción de emisiones de polvos mediante técnicas modernas de control (ciclones, filtros etc.) y el manejo apropiado de materias primas y productos (como la encapsulación de instalaciones de almacenamiento y transporte).

Además, pueden tomarse en cuenta las MTD generales para la industria química inorgánica de gran volumen de producción.

GASES INDUSTRIALES

El acetileno se puede obtener de varias formas, para el caso del proceso a partir de olefinas, se aborda en la guía de petróleo y petroquímica.

El CO_2 Igual que el anterior, se puede obtener de varios procesos, por ejemplo, del de ceniza de sodio (Na_2CO_3, $NaHCO_3$) ya explicado, el cual genera usa y genera este gas que puede comercializarse como tal en vez de liberarse a la atmósfera (al menos una parte). Del proceso de producción de amoniaco (del gas de síntesis) el cual se vio previamente. De procesos propios de la extracción del petróleo y gas natural (vistos en esa guía) y de procesos de fermentación.

El hidrógeno, igual que los otros gases, se puede obtener de varias formas, una de

ellas, muy común es de procesos de reformado de hidrocarburos con vapor y el PSA que son típicos del sector de petróleo también.

El nitrógeno, oxígeno y argón se obtienen principalmente mediante la destilación criogénica del aire atmosférico, por lo que su impacto ambiental está ligado al proceso de refrigeración empleado.

SÍLICE AMORFO SINTÉTICO (SiO_2)

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental para obtener este producto son las siguientes:

1. Para la producción de sílice amorfo pirogénico mediante el proceso térmico, la principal área de oportunidad ambiental es la emisión de cloro gas, seguido de la emisión de HCl al aire y de NaOCl (hipoclorito de sodio) en efluentes líquidos,
2. Para la producción de sílice amorfa precipitada y en gel mediante la vía húmeda, el aspecto ambiental más importante es la selección e integración de la etapa de separación líquido/sólido y el secado de la sílice para reducir energía y emisiones de CO_2, SOx y NOx,
3. La emisión de polvos en los 3 casos es ambientalmente relevante.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

Para el caso de la síntesis de sílice amorfo pirogénico, las MTD son:

1. Para reducir las emisiones de cloro se puede integrar al proceso, alguna de las siguientes técnicas: inyección de H_2, de H_2/CH_4 o incineración, seguida de una torre de absorción de gases de cola con solución cáustica (un lavador). Con estas medidas se llega a emisiones de 3 a 10mg de Cl_2/Nm^3,
2. La remoción de HCl de los gases de salida se puede lograr mediante el uso de torres de absorción acuosa seguida de otra de absorción con solución cáustica (lavado neutro y alcalino). Con estas medidas se puede llegar a emisiones de menos de 10mg de HCl/Nm^3,
3. La remoción de NaOCl se puede mejorar mucho mediante la reacción con H_2O_2 o por conversión catalítica para reducir las emisiones a menos de 10mg de $NaOCl/Nm^3$,
4. Para reducir la emisión de partículas o polvos al aire, se pueden incluir filtros de tela, logrando un nivel de emisiones de menos de 20mg de sílice/Nm3 y en algunos casos hasta 50mg de sílice/Nm3 (los polvos de sílice pirogénico pueden incluir partículas submicrónicas lo que las hace más difíciles de remover).

Para el caso de la síntesis de sílice amorfo precipitado y en gel, las MTD son:

1. Optimización y operación fina de la etapa de separación de líquido/sólido, secado y sistemas de eliminación de partículas (al aire). Lo que ayuda a reducir

emisiones y a ahorrar energía,
2. Para reducir la emisión de partículas o polvos al aire, se pueden incluir filtros de tela, logrando un nivel de emisiones de menos de 10 a 20mg de sílice/Nm^3 y en algunos grados de productos hasta 40mg de sílice/Nm^3.

Cualquier optimización que ayude a mejorar el consumo de energía es bien recibido (15 a 18GJ/ton de producto para la sílice amorfa pirogénico y de 18 a 21GJ/ton de producto para la sílice amorfa precipitada y en gel. En los 3 caos, sin contar servicios, tratamiento de aguas o gases de desecho).

ÓXIDO DE TITANIO (TiO_2)

Las principales áreas de oportunidad en el desempeño ambiental para obtener este producto son las siguientes:

1. Calidad de la mena utilizada como materia prima, lo que representa menores consumos de insumos, energía y menores emisiones contaminantes,
2. Emisiones e inventario de gas cloro (obtención vía cloro) y ácidos gastados (vía sulfato),
3. Consumo eficiente de energía.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD).

1. Seleccionar una mena con alto contenido de TiO_2, bajo contenido de impurezas (Mg, Ca, SiO_2, Ni, Fe, Hg, Pb, Zn, Co, Cd, V, As, Cr, etc.). Existen opciones de menas naturales y artificiales. Esta MTD considera solo el impacto ambiental de la planta de TiO_2 (corriente debajo respecto a la operación minera y de beneficio) El trabajo con los proveedores o en su caso, con la parte de la empresa encargada de la operación de minado y concentrado de la mena es importante para que ambas partes lleguen a un acuerdo para reducir el impacto ambiental de ambos en conjunto,
2. Administrar y ejecutar la logística (transporte, recibo, almacenamiento etc.) de mena de TiO_2 con un contenido de humedad menor al 0.3% para reducir secado de ésta,
3. Seleccionar y utilizar coque con bajo contenido de azufre para reducir emisiones de SO_2 y sistemas de lavado adecuados. Con estas medidas se logran emisiones de SO_2 menores a 1.7kg/ton de TiO_2 como producto,
4. Mantener un bajo inventario de cloro para reducir emisiones y riesgos asociados a este insumo (la Unión Europea tiene directivas como la SEVESO II al respecto)
5. Procurar la operación en estado estacionario de los cloradores a una velocidad de fluidización óptima para mantener una tasa de conversión alta del TiO_2 en la mena, evitar la emisión de cloro y acarreo de mena y coque sin reaccionar, así como la acumulación de sólidos en el reactor,
6. Diseñar y operar la unidad de cloración permitiendo el mantenimiento fácil y rápido para minimizar el tiempo perdido y las emisiones no controladas (una

medida útiles en este caso es: tener el sistema de película de agua de enfriamiento de la superficie exterior del clorador con el monitoreo de temperatura del sistema, en espera como reserva para operar el reactor de cloración y/para el rápido intercambio entre el reactor operativo que se saca de operación y el reactor que entra en operación),

7. Asegurarse que los cloruros de metales, originados por las impurezas de la mena, sean apropiadamente tratados para recuperar subproductos útiles (como el $FeCl_2$) de acuerdo con el mercado local y/o internacional, atendiendo a los estándares de calidad (pureza) necesarios para comercializarlos (o aprovecharlos de alguna),
8. Recuperar para reusar el HCl, NaOCl y azufre de los gases de desecho del proceso, de acuerdo con el mercado local y/o internacional, atendiendo a los estándares de calidad (pureza) necesarios para comercializarlos (o aprovecharlos de alguna),
9. Para un proceso eficiente de oxidación del $TiCl_4$ a TiO_2, usar hornos de tolueno o arcos de plasma, tomando en consideración la entrada de energía y la confiabilidad y seguridad de la operación de la planta, así como los costos y ventajas de cada técnica,
10. Diseñar y operar las unidades de cloración y oxidación en conjunto con reciclo directo de cloro gas en un ciclo cerrado para disminuir lo más posible el inventario de gas cloro y el consumo de energía asociado,
11. Minimizar el arrastre de TiO_2 (polvos) de la unidad de oxidación hacia al ciclo de reciclaje de cloro mediante el uso de filtros de bolsas y así evitar fallas en el clorador causados por la acumulación de sólidos,
12. Minimizar la emisión de polos de TiO_2 en los gases de salida y en las descargas de agua mediante balances de materiales y ajustes particulares,
13. Mejorar la eficiencia energética general del proceso, el consumo particular depende mucho del tipo particular de producto generado. Por lo regular la etapa de acabado consume la mayor parte de la energía del proceso, por lo que, además de lo ya mencionado, optimizar esta etapa puede resultar en ahorros notables. Dada la variabilidad de las especificaciones de proceso y detalles propios de cada instalación, esta optimización puede ser diferente en cada caso.

ESPECIALIDADES INORGÁNICAS

En la industria química, hay ciertas aéreas que producen materiales en cantidades menores comparadas con las de gran volumen de producción como pigmentos inorgánicos, cloruros de fósforo, explosivos, cianuros y silicones (expuestos en esta guía). Para este “subsector” de la industria química (o colección de subsectores), se tiene las siguientes áreas de oportunidad de desempeño ambiental general:

1. Manejo de materias primas, almacenamiento, manejo y preparación,
2. Síntesis de los compuestos,
3. Liberaciones de contaminantes en eventos no deseados (accidentes),
4. Uso eficiente de energía,
5. Emisión de contaminantes en gases de cola o de desecho,

6. Emisión de contaminantes en descargas de agua de desecho,
7. Consumo de agua,
8. Emisiones difusas.

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD):

Para el manejo, almacenamiento, manejo y preparación de materias primas, las MTD consideradas son las siguientes, especialmente para silicones:

1. Minimizar las emisiones difusas mediante el uso de silos para el almacenamiento,
2. Almacenar silicón elemental en áreas cubiertas y protegidas de la lluvia y el viento,
3. Usar equipo diseñado para capturar y conducir emisiones de polvos difusas en la carga, descarga y almacenamiento,
4. Mantener la atmósfera interior de molinos a una presión ligeramente menor que la atmosférica para reducir la salida de polvos,
5. Reducir las emisiones de polvos de molienda de materiales (como por ejemplo, silicones) mediante el uso de filtros adecuados y reciclar los polvos capturados al proceso,
6. Disminuir el inventario de sustancias de alto riesgo (como el cloruro de metilo) mediante la implementación de sistemas de recuperación y reciclaje de la sustancia en cuestión, esto reduce riesgos de operación, salud, higiene laboral y emisiones en almacén y manejo,
7. Disminuir el inventario de otros insumos mediante recuperación y reciclaje (como el uso de ácidos por ejemplo),
8. Reducir la cantidad de materiales de empaque desechados mediante reciclaje tomando en cuenta aspectos de seguridad y riesgo aplicables a cada caso y usando tambores, contenedores y otros equipos de transporte reusables.

Para la síntesis de los compuestos, las MTD consideradas son las siguientes:

1. Procurar usar reactivos sólidos en la forma y tamaño de partícula que lleven a una mayor eficiencia (avance de reacción, uso de energía) de la reacción deseada. Por ejemplo, en la síntesis de silicones, usar materias primas con un tamaño de partícula menor a 1mm,
2. Minimizar la generación de desechos en el proceso productivo mediante la optimización de las unidades de reacción química (optimización del catalizador, diseño del reactor y de los parámetros físicos, químicos etc. involucrados en diseño y operación) y/o usando materiales más puros,
3. Optimizar las secuencias de adición de reactivos e insumos,
4. Minimizar las operación de de limpieza mediante la ejecución adecuada y bien planeada,
5. Maximizar la generación y uso de subproductos generados en el proceso, atendiendo la calidad y forma necesaria para poderlos comercializar o aprovechar. Por ejemplo, ácidos recuperados, compuestos útiles para sintetizar

algún otro producto, sales útiles en otras industrias etc. (por ejemplo, algunos silanos que se generan en la producción de silicones “convencionales” son útiles para la síntesis de silicones “especiales”).

Para prevenir las liberaciones de contaminantes en eventos no deseados (accidentes), las MTD consideradas son las siguientes:

1. Minimizar las fuentes de ignición, instalar partes susceptibles con materiales o recubrimientos de antiestática para eliminar la acumulación de energía,
2. Controlar el contenido de polvos y otros compuestos explosivos, flamables o capaces de reaccionar químicamente con algún otro compuesto, consigo mismos, etc. en la atmosfera interna de los equipos que los manejan y en la zona de trabajo mediante el uso de gases inertes (como el N2), monitoreo continuo de concentraciones (particularmente de algún compuesto o parámetro crítico),
3. Enfriamiento apropiado de equipos,
4. Contar con sistemas de respaldo de energía eléctrica (sobre todo para unidades, procesos o etapas críticas),
5. Implementar y mantener un adecuado sistema de control, protocolos de mantenimiento, actuación en caso de emergencias, control de daños.

Para disminuir la emisión de contaminantes en gases de cola o de desecho. Las MTD siguientes son aplicadas al tratamiento de estos efluentes:

1. Minimizar la emisión de COVs y compuestos clorados al aire mediante unidades de oxidación térmica de los gases de salida, particularmente de la síntesis de cloruro de metilo. Complementar la reducción mediante unidades de lavado situadas posteriormente al oxidador. Para la destrucción de contaminantes específicos (compuestos halogenados por ejemplo) se deben de cuidar las condiciones de operación (temperatura, tiempo de residencia, turbulencia etc.) para lograr la destrucción. También se debe procurar no operar a condiciones más severas que las necesarias para ahorrar energía. La formación de contaminantes durante el proceso de destrucción también se debe considerar y hacer lo necesario para impedirla, por ejemplo, la formación de dioxinas y furanos en zonas frías de combustión o durante el enfriamiento de los gases de combustión del oxidador, que se puede evitar o reducir mucho al impedir la presencia de iones metálicos en la corriente y al enfriar súbitamente los gases de combustión salientes, con opción a recuperación de energía en ciertos casos,
2. Implementar equipos de control de polvos de acuerdo a las características del proceso (ciclones, filtros, precipitadores electrostáticos, lavadores etc.),
3. Reducir lo más posible las emisiones de sustancias de alto riesgo (como cianuros) mediante el equipo apropiado (como lavadores alcalinos para HCN, ácidos para NH_3, neutros para HCl) y tratar de reciclar la solución de lavado usada lo más posible (al proceso, a otros sistemas de control, al mismo sistema etc.).

Para hacer más eficiente el uso de energía las MTD consideradas son selección de proceso (cuando hay opciones), la optimización del diseño de planta, servicios

auxiliares, sistemas de control de emisiones y/o reciclaje, construcción y uso/selección de tecnología adecuada siempre y cuando no se comprometa la seguridad (el caso de los explosivos por ejemplo).

Para disminuir la emisión de contaminantes en aguas de desecho. Las MTD siguientes son aplicadas al tratamiento de estos efluentes:

1. Minimizar el consumo de agua mediante el balance de agua de la planta como primer paso para determinar áreas de oportunidad, optimización del uso de agua, utilizar enfriadores de aire en lugar de enfriadores de agua cuando sea posible, reúso de agua de un proceso a otro cuando sea factible,
2. Separar las corrientes de agua según los contaminantes presentes y dar tratamiento diferenciado considerando las capacidades de la planta (algunas corrientes pueden mezclarse sin generar problemas o costos mayores, el balance y las decisiones son especificas para cada planta),
3. Tratar (o pretratar) los efluentes específicos o muy contaminantes en unidades especializadas, ubicadas en la salida del proceso que los genera antes del tratamiento general de aguas de desecho,
4. Implementar, en la medida de lo posible, la recuperación de compuestos contenidos en las aguas, sobre todo los útiles o los que son particularmente tóxicos y/o dañinos al medio ambiente,
5. Espesar los lodos de tratamiento lo más posible y disponerlos adecuadamente (por incineración o disposición final o alguna técnica igual o más efectiva).

Para disminuir el consumo de agua, las MTD consideradas son:

1. Colectar y almacenar agua de lluvia que pueda tener contaminantes derivados de las actividades realizadas, tratarla adecuadamente y de ser posible, usarla.
2. Optimización del proceso, en particular aquellas que consumen mucha agua, tomando en cuenta consideraciones de calidad, seguridad, higiene, control y costos.
3. Reducir emisiones fugitivas que puedan contaminar el agua de lluvia

Para disminuir las emisiones difusas de contaminantes. Las MTD siguientes son aplicadas al tratamiento de estos efluentes.

1. Las emisiones difusas de polvos y partículas y las técnicas para controlarlas, son similares a las expuestas en el manejo de materias primas antes expuesto para manejo de producto terminado, intermedio,
2. Para instalaciones en donde es posible la acumulación de sólidos en tuberías, equipos y contenedores que puedan causar problemas (como emisiones difusas) se debe tener en sitio sistemas de limpieza y lavado adecuados a cada caso, así como operar de tal forma que se evite o minimice la generación de los sólidos,
3. Las emisiones difusas (incluyen las emisiones fugitivas) de gases y líquidos, se pueden reducir mucho mediante programas de detección de fugas, operar equipos a una presión menor que la exterior (atmosférica generalmente), utilizar conexiones soldadas en lugar de bridas, usar dobles sellos en bombas y compresores, válvulas de ultra bajas emisiones, bombas y compresores sin

sellos (carcasa hecha de una sola colada), tener un buen programa de mantenimiento y de mejora (reducción) de emisiones (incluye un ciclo continuo de medición, manejo numérico y estadístico de la estimación, determinación de prioridades y la implementación de las mejoras consideradas),
4. Implementar sistemas computarizados y automáticos de control de proceso, siempre y cuando no haya consideraciones de seguridad (o alguna otra) que lo contraindique (como en la manufactura de explosivos).

POLÍMEROS Y FIBRAS SINTÉTICAS

En la industria química, la síntesis y procesado de polímeros, tiene un lugar muy importante ya que provee de materiales con excelentes propiedades para muchas aplicaciones y necesidades. Para este "subsector" de la industria química (o colección de subsectores), se tiene las siguientes áreas de oportunidad de desempeño ambiental general.

1. Emisiones fugitivas de monómeros y en algunos casos, otros aditivos,
2. Emisiones de polvos por manejo de producto (y otras fuentes en algunos casos),
3. Manejo de paros, arranques, cambios de producción, situaciones de emergencia y operación anormal (manejar residuos, emisiones, limpieza de líneas etc.),
4. Emisiones de contaminantes en aguas de desecho,
5. Uso eficiente de energía,
6. Generación de residuos sólidos,

Para mejorar en estas áreas, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD):

Para reducir las emisiones fugitivas, las MTD directas son las siguientes:

1. Usar válvulas con fuelle o doble sellos de empaque o algún dispositivo igual o más eficiente. Especialmente para servicios particularmente tóxicos y/o de riesgo,
2. Utilizar bombas con impulsores magnéticos o confinadas, o con dobles sellos y una barrera de líquido,
3. Utilizar agitadores confinados o con impulsores magnéticos, o con dobles sellos y barrera de líquido,
4. Minimizar el número de bridas en la instalación,
5. Utilizar juntas efectivas,
6. Instalar sistemas cerrados de muestreo,
7. Drenajes cerrados, especialmente para contaminantes peligrosos, muy volátiles y/o tóxicos,
8. Recolección de venteos.

Otras MTD que complementan el uso de la tecnología mencionada, son las siguientes:

1. Para nuevas instalaciones, las técnicas anteriores se toman en cuenta desde el diseño, para las existentes, se van implementando poco a poco según aplique aunque procurando disminuir estas emisiones con metas y objetivos claros y de resultados efectivos,
2. Determinar y medir las perdidas por emisiones fugitivas, clasificando componentes u origen de la fuga en términos de tipo, servicio y condiciones de proceso para identificar a aquellos elementos con el mayor potencial de pérdida y emisión,
3. Determinar y mantener un programa de monitoreo y mantenimiento de equipos y/o uno de detección de fugas y reparación, basándose en una base de datos de componentes, servicios y condiciones de proceso en combinación con la determinación/confirmación y medición de fugas en campo.

Para reducir emisiones de polvos, las MTD consideradas son las siguientes:

1. El movimiento de materiales en fase densa es más eficiente que aquel en fase diluida,
2. Reducir las velocidades en sistemas de transporte de fase diluida lo más que se pueda,
3. Tratamiento superficial y alineamiento adecuado de tuberías y líneas de transporte,
4. Utilización de ciclones y filtros en las salidas de aire de unidades de eliminación de polvos. Los filtros de telas son más efectivas, especialmente para polvos finos,
5. Utilizar, cuando sea posible, lavadores húmedos.

Para reducir el impacto ambiental de la operación anormal y cambios de producción, las MTD consideradas son las siguientes:

1. Minimizar en lo posible, los paros y arranques de las plantas para reducir picos de emisiones (de todo tipo) y el consumo general de monómeros, energía, aditivos, etc. por tonelada de producto,
2. Utilizar sistemas de diablos para la limpieza de tuberías, sobre todo en plantas multipropósito para reducir o eliminar lotes rechazados por contaminación (de componentes de otra producción) y para reducir emisiones y gasto de energía en general,
3. Asegurar el contenido del reactor en caso de paro de emergencia, por ejemplo, mediante sistemas de contención que puedan almacenar y contener eficazmente la mezcla reaccionante (se evita una consecuencia mayor, se ve que se hace con ella después de la emergencia),
4. Procurar reciclar el material contaminado o usarlo como combustible, con las debidas precauciones y consideraciones técnicas, de proceso y ambientales correspondientes (por ejemplo, con el contenido del contenedor de paro de emergencia del reactor descrito anteriormente).

Para el tratamiento efectivo de aguas de desecho, las MTD consideradas son las siguientes:

1. Reducir la generación de aguas de desecho con contaminantes mediante un adecuado diseño del sistema de tuberías y selección adecuado de materiales. Facilitar la inspección, mantenimiento y reparación de tuberías y bombas instalándolas sobre el suelo y en ductos o lugares de fácil acceso,

2. Utilizar sistemas de colección de efluentes separador, principalmente para:

    - Aguas de desecho del proceso
    - Aguas potencialmente contaminadas de fugas u otras fuentes, incluyendo el agua de enfriamiento y de escorrentías de agua superficial en áreas de proceso, servicios, mantenimiento, almacenamiento etc.,
    - Agua no contaminada.

3. En el tratamiento de aguas de plantas de polímeros, el uso de una pila de amortiguación hace posible un mejor tratamiento en general. Esta técnica es aplicable a todo tipo de aguas de desecho de esta parte de la industria química,

4. Para hacer un tratamiento de aguas eficiente, algunos efluentes pueden necesitar de pre tratamiento especial para eliminar algún contaminante muy difícil de destruir, muy tóxico etc. mismo que generalmente se recibe en una instalación especial separada de la planta general de tratamiento o incluso dentro de las unidades consideradas de proceso. Otros pueden requerir de tratamientos biológicos adicionales a los “tradicionales” y otros pueden enviarse a plantas municipales. Estas consideraciones se deben hacer pensando en la forma más eficiente de tratamiento de los efluentes. Entre más agua se recicle al proceso y se disminuyan más las emisiones contaminantes mejor.

Para reducir las emisiones al aire, la MTD considerada es utilizar sistemas de antorchas (quemadores elevados) para efluentes de reactores, si estas emisiones no se pueden reciclar al proceso, no es posible alguna técnica de recuperación de algún componente o no se pueden usar como combustibles.

Para mejorar el uso eficiente de energía, las MTD consideradas son las siguientes:

1. En las plantas donde es posible, implementar sistemas de cogeneración de energía eléctrica y vapor. Ya sea para autoconsumo o para exportarlos a plantas o redes vecinas,
2. Recuperar el calor de reacción mediante la generación de vapor de baja presión en procesos o plantas en donde sea posible.

Para disminuir la generación desechos sólidos, la MTD general es la de reutilizar los desechos sólidos generados en alguna aplicación, aunque sea de bajo valor agregado. Muchos desechos de plantas de polímeros se pueden reusar en vertederos y centros de tratamiento y reciclaje de desechos.

QUÍMICA ORGÁNICA FINA

En la industria química, la síntesis de ciertos compuestos como APIs (ingredientes farmacéuticos activos), explosivos secundarios, tensoactivos, abrillantadores, colorantes orgánicos, pesticidas, vitaminas y aminoácidos, fragancias, aromas y saborizantes, plastificantes y retardantes de flama, se hace a una escala mucho menor que otros compuestos (los llamados de gran volumen de producción) en plantas multipropósito que son capaces de configurarse para producir una gran variedad de productos en campañas de producción de tiempo variable. La importancia de estos productos es evidente en la civilización humana actual y este "subsector" de la industria química, tiene de forma general, las siguientes áreas de oportunidad de desempeño ambiental para la prevención y minimización del impacto ambiental son las siguientes (más adelante se ve el manejo de efluentes contaminantes generados):

1. Implementación de la ruta de síntesis y procesamiento del producto para una nueva campaña de producción,
2. Disparo de reacciones y seguridad de la operación,
3. Impacto ambiental en general causado por el proceso,
4. Protección del suelo y aguas subterráneas,
5. Emisión al aire de COVs y otros contaminantes al aire,
6. Emisión de contaminantes en aguas de desecho,
7. Eficiencia en el uso de energía,
8. Integración y coordinación entre el proceso productivo y la sección y/o unidades de manejo y tratamiento de corrientes con contaminantes.

Para mejorar la eficiencia de los procesos y la prevención de la contaminación, se tienen las siguientes Mejores Técnicas Disponibles (MTD):

Prevención y minimización del impacto ambiental

Generar un rastro auditable de la integración de las consideraciones ambientales, de salud y seguridad al proceso, para poder darle seguimiento a los esfuerzos realizados y poder hacer el proceso de mejora más eficiente.

Cuando se desarrolla un proceso nuevo, se debe hacer como se muestra a continuación:

1. Mejorar el diseño para maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en el producto final,
2. Utilizar, dentro de lo posible, sustancias que sean las seguras para la operación y para el medio ambiente. La selección se hace para reducir accidentes, liberación, explosiones e incendios. (por ejemplo, en la selección del solvente a usar),
3. Evitar el uso de sustancias auxiliares como solventes, agentes de separación etc.,

4. Minimizar las necesidades de energía en todo el diseño. Las reacciones a temperatura y presiones ambientales se prefieren,
5. Utilizar materias primas renovables preferentemente sobre las no renovables siempre y cuando no se afecte el proceso significativamente,
6. Evitar la generación de derivados no necesarios (por ejemplo en reacciones de bloqueo o grupos de protección), entre más directa se pueda hacer la síntesis es mejor.

Para mejorar la seguridad de la operación y evitar reacciones sin control, que también se traduce en la reducción de emisiones, generación de residuos, las MTD consideradas son las siguientes:

1. Hacer una determinación de riesgos y medidas de protección existentes para la operación normal, tomando en cuenta las desviaciones del proceso químico y en la operación de la planta. Los aspectos básicos a considerar son:

    - Medidas organizacionales,
    - Conceptos y técnicas de ingeniería para el control,
    - Enfriamiento de emergencia,
    - Sistema de relevo de presión,
    - Requerimientos de construcción según el proceso (presión, temperatura, corrosión etc.).

2. Establecer e implementar procedimientos y medidas técnicas para minimizar los riesgos del manejo y almacenamiento de sustancias peligrosas (como Cl_2, NH_3, EtO, TNT),

3. Contar con personal bien capacitado, equipado, coordinado y motivado para la operación de la planta, particularmente para aquellas operaciones que involucran condiciones de riesgo y sustancias peligrosas.

Para la minimización del impacto ambiental en general, las MTD consideradas son las siguientes:

Diseñar nuevas plantas de tal forma que las emisiones se minimicen mediante combinaciones de las siguientes técnicas:

- Utilizar equipo cerrado y sellado,
- Producción en edificio cerrado con sistema de ventilación mecánico,
- Utilizar inertizado con gases en donde existan COVs,
- Recuperación de solventes mediante instalación de condensadores, por ejemplo para los venteos de los reactores conectados a torres de destilación u otros equipos de separación,
- Reutilizar los solventes hasta donde sea posible, según los requerimientos de pureza, por ejemplo, mediante el uso de solventes de previos lotes de una campaña de producción para una futura. Colectar los solventes usados para

enviarlos a purificación en sitio o en su defecto, fuera de sitio, uso de solventes gastados como combustibles (tomando las consideraciones técnicas, legales y ambientales necesarias),

- Utilizar flujo por gravedad en lugar de bombas ya que éstas pueden ser una fuente importante de emisiones (además consumen energía),
- Permitir la segregación de corrientes de aguas de desecho para tratamiento selectivo,
- Operar con un alto grado de automatización mediante el uso de sistemas de control modernos para asegurar una operación estable y eficiente.

Para mejorar la protección del suelo y retención de agua, las MTD incluyen:

1. Diseñar, operar y mantener instalaciones donde las sustancias (usualmente líquidos) que puedan representan un riesgo de contaminación del suelo y el agua subterránea sean manejadas de tal forma que se minimice el potencial de fugas. Las instalaciones tienen que ser selladas, estables y resistentes contra el estrés mecánico, químico y/o térmico,
2. Si ocurren fugas, detectarlas y atenderlas rápida y eficientemente, contar con áreas con suficiente volumen de retención para poderlas atender, tratar o disponer de ellas adecuadamente,
3. Hacer las cargas y descargas de materiales en zonas designadas, bien equipadas y protegidas contra derrames y escurrimientos hacia el suelo. Lo mismo aplica para las cagas y descargas de desechos. Equipar a las bombas de llenado y en general a los sistemas de carga y descarga con alarmas de alto nivel y prevención de sobre llenado para evitar fugas y derrames. Implementar programas de inspección y prueba de tanques, tuberías, bridas y válvulas. Contar con equipo de control de derrames como material absorbente, tanques y equipo portátil, ropas de protección adecuadas etc. Probar y demostrar la integridad de los límites físicos con base regular (paredes, contenedores, diques etc.).

Para la minimización de emisiones de COVs las MTD consideradas son las siguientes:

1. Operar en edificios cerrados,
2. Operar con circuitos cerrados, por ejemplo en el secado, incluyendo condensadores para la recuperación de solventes,
3. Durante el lavado del equipo con solventes, mantenerlo cerrado y de ser posible, conectar algún equipo de colección de vapores. (cuidar el aspecto de salud y seguridad laboral también),
4. Recirculas los venteos y vapores que puedan ser reciclados al proceso (Según la pureza que contengan).

Para la minimización de emisiones de gases, las MTD consideradas son las siguientes:

1. Cerrar todas las aberturas no necesarias para evitar que el aire sea succionado al sistema de recolección de gases vía equipos de proceso,
2. Hacer pruebas de sellado de equipos para determinar y corregir posibles fugas o fallas en los sellos,
3. Preferir el inertizado de choque en vez del inertizado continuo a menos que haya consideraciones de seguridad y/o de proceso que lo impidan (por ejemplo, en procesos que requieren de carga continua de materiales después del inertizado inicial o cuando es crítico mantener el O_2 fuera del proceso),
4. Minimizar los gases de salida de torres de destilación mediante la optimización de la disposición o arreglo del condensador,
5. Para la adición de líquidos a recipientes, hacerlo por la parte inferior o mediante piernas profundas a menos que la química de reacción y/o consideraciones de seguridad lo hagan impráctico. En tales casos, la adición de líquidos por la parte superior con una tubería dirigida a la pared reduce el chapoteo y por ende, la carga orgánica en el gas desplazado. Si se adicionan sólidos y líquidos, se pueden usar los primeros como cubierta en casos donde la diferencia de densidades promueva la reducción de la carga orgánica en el gas desplazado, a menos que consideraciones de seguridad o de reacción lo hagan impráctico,
6. Minimizar los picos de emisiones de gases mediante la optimización de la matriz de producción, uso de sistemas modulares de tratamiento de gas, adaptados a los contaminantes propios de la campaña de producción que se lleva a cabo (en otras palabras, no usar sistemas fijos de tratamiento), utilizar filtros de suavizado después de la unidad modular de tratamientos de gases.

Para la minimización de emisiones de contaminantes en aguas de desecho, las MTD consideradas son las siguientes:

1. Evitar la formación de licores madre con alto contenido de sales o en su defecto, aplicar métodos de separación efectivos como procesos de membrana, basados en solventes, extracción reactiva entre otros,
2. Procurar el lavado a contracorriente siempre y cuando la escala de la producción lo justifique,
3. Procurar utilizar sistemas de vacio libres de agua siempre y cuando las condiciones particulares del proceso lo hagan práctico. Si no es el caso, el uso de inyectores o bombas de sello de agua se justifican,
4. Para cada caso (cada reactor, cada reacción, cada juego de reacciones etc.) en procesos por lotes, debe de tenerse un procedimiento claro para determinar el punto final de la reacción (por ejemplo, las reacciones de diazotación, se toma una gota de solución de reacción y se deja caer sobre un filtro de papel con una solución alcalina débil, si no aparece color, la reacción esta completa),
5. Utilizar enfriamiento indirecto cuando sea posible. En algunos casos, el enfriamiento directo tiene que ver con las necesidades del proceso y/o con la seguridad del mismo,
6. Aplicar una etapa de pre enjuague antes de la etapa de lavado/enjuague para reducir la carga de orgánicos en las descargas. Si además se considera tratar las corrientes generadas en estas dos etapas por separado, es más fácil recuperar solventes o algún otro orgánico y luego tratar los contaminantes restantes.

Para mejorar la eficiencia energética del proceso en general, las MTD consideradas son las siguientes:

1. Acoplamiento energético de unidades de destilación (posible en sistemas de dos o más torres),
2. Minimización de gases de salida de unidades de destilación,
3. Mejora de catalizadores,
4. Diseño del reactor,
5. Optimización de operaciones de separación y de secado,
6. Detección y ajuste de detalles de operación (variables en cada caso).

Para la integración adecuada del proceso productivo con la sección o unidades de manejo y tratamiento de corrientes líquidas de desecho, las MTD consideradas para aplicarse en el proceso de síntesis, operaciones conexas y procesado del producto son las siguientes:

1. Establecer sistemas de monitoreo de parámetros importantes en el proceso para apoyar los puntos siguientes. Si existen compuestos particularmente dañinos en cualquier caso, se deben monitorear individualmente,
2. Establecer balances de materia (y energía de ser necesario) para al menos para parámetros claves como COVs, TOC, DQO (demanda química de oxígeno), CHCs (hidrocarburo clorado), AOX (Halógeno orgánico adsorbible), EOX (halógeno orgánico extractable), metales pesados, al menos con base anual,
3. Llevar a cabo el análisis de composición de corrientes para identificar el origen de la ella (si no se conoce como a veces pasa) y para permitir un manejo adecuado de la corriente, gases generados y residuos sólidos derivados,
4. Tomar en cuenta, al menos, los siguientes parámetros para los puntos anteriores: volumen por lote, lotes por año, volumen por día y año, TOC o DQO, DBO_5, pH, biodegradabilidad, inhibición biológica (incluyendo nitrificación). Si se esperan, tomar en cuenta AOX, CHC, solventes, metales pesados, nitrógeno total, fósforo total, cloruros, bromuros, sulfatos y toxicidad residual,
5. Correlacionar las emisiones al medio ambiente generadas durante el manejo y tratamiento de efluentes con contaminantes con el tratamiento dado, la corriente contaminada generada en el proceso y con las condiciones de proceso que la generaron,
6. Implementar una herramienta de análisis a partir de la correlación anterior para detectar problemas, mejorar la comunicación e integración de toda las actividades realizadas, detectar áreas de oportunidad más específicas y formular el plan de acción correspondiente para mejorarlas, evaluar escenarios de riesgo, emisiones e impacto ambiental, desarrollar mejores herramientas de estimaciones de emisiones y obtener mejores estimados de éstas.

Manejo y tratamiento de efluentes con contaminantes

Puesto que en estas plantas se puede producir un impacto ambiental considerable,

muchas plantas cuentan con sistemas integrados de destrucción de compuestos no deseados (por ejemplo, torres de destilación de solventes usados o unidades de destrucción térmica de isómeros halogenados no útiles conectada directamente a la torre de destilación de producto), unidades típicas de abatimiento/recuperación de contaminantes y/o unidades (lavadores, ciclones etc.) de tratamiento de aguas con sistemas no convencionales y convencionales. Para esta otra parte de la industria química orgánica fina, se tienen las siguientes áreas de oportunidad de desempeño ambiental:

1. Manejo y tratamiento de solventes de desecho,
2. Manejo y tratamiento de gases de desecho con COVs, NOx, HCl, Cl_2, HBr, Br_2, NH_3, SOx, partículas suspendidas, cianuros,
3. Manejo y tratamiento general de corrientes de aguas de desecho,
4. Manejo y tratamiento de aguas de desecho con contaminantes orgánicos difíciles, de destruir, solventes, compuestos orgánicos halogenados, metales pesados y compuestos de ellos, cianuros libres y/o con cargas significativas de materia orgánica.

Las correspondientes MTD que se aplican al manejo y tratamiento de corrientes con contaminantes ya generadas en estas instalaciones de la industria química orgánica fina se presentan a continuación.

Para el caso del tratamiento de gases de salida con COVs, las MTD para el reciclado de ellos son las siguientes:

1. Seleccionar una secuencia de tratamiento adecuada para recuperar la mayor cantidad de COVs de las emisiones de gases. Esta puede variar según el caso e incluso ser específica para los compuestos producidos en una determinada campaña,
2. Seleccionar una secuencia de tratamiento de gases de desecho para la destrucción de COVs remanentes después de la recuperación, de acuerdo a las características de la corriente y de técnicas de tratamiento como oxidación térmica, catalítica y técnicas no oxidantes y mediante la optimización del sistema existente,
3. Si se usan técnicas de oxidación térmica o incineración se deben de instalar de tal manera que sean lo más eficientes posibles. Se llegan a tener emisiones de carbono orgánico total de menos de 0.05kg/h o de 5mg/m^3.

Para el caso del abatimiento/recuperación de NOx al aire, las MTD son las siguientes:

1. En el caso de sistemas de oxidación térmica o catalítica, se deben de configurar para alcanzar emisiones el nivel de emisiones más bajo (de 0.1 a 0.3kg/h), también es posible usar sistemas de doble cámara de combustión/oxidación y/o combinarlos con sistemas de eliminación de NOx como la reducción catalítica especifica o la reducción catalítica no especifica,
2. Para reducir los NOx provenientes del proceso se pueden implementar sistemas

de lavado en cascada con medios de lavado como el H_2O y/o H_2O_2,

Para el caso del abatimiento/recuperación de HCl, Cl_2, HBr/Br_2 emisiones al aire, las MTD son las siguientes:

1. Implementar el uso de lavadores de agua y/o de NaOH para recudir las emisiones de HCl a niveles de 0.2 a 7.5mg/m^3 o de 0.001 a 0.08kg/h,
2. Implementar el uso de sistemas de absorción (como el sistema compuesto que utiliza H_2O con NaOH, $NaHSO_3$ o lavadores separados integrados) para recudir las emisiones de Cl_2 a niveles de 0.1 a 1.0mg/m^3,
3. Implementar el uso de sistemas de lavado con H_2O y/o NaOH para recudir las emisiones de HBr a niveles de 0.1 a 1.0mg/m^3.

Para el caso del abatimiento de emisiones de NH_3 al aire, las MTD son las siguientes:

1. Implementar el uso de sistemas de lavado con H_2O y/o medio ácido para recudir las emisiones de NH_3 a niveles de a niveles de 0.1 a 1.0mg/m^3,
2. Para reducir el NH_3 que escapa de sistemas de abatimiento de NOx implementando con lavadores de agua y/o medio ácido como etapa posterior a la de eliminación de NOx (SCR o NSCR).

Para el caso del abatimiento de emisiones de SOx al aire, la MTD consiste en utilizar lavadores con H_2O o NaOH. La recuperación de azufre puede ser una opción solo en ciertos casos.

Para la remoción/recuperación de partículas de la corriente de gases de desecho, la MTD es la instalación de filtros de tela, de bolsas, ciclones, lavadores, precipitadores electrostáticos y/o precipitadores electrostáticos húmedos son la mejor opción. La selección de los equipos y secuencia de técnicas dependen enormemente de las características de las partículas y el proceso que las genera.

Para la remoción de cianuros libres en los gases de salida mediante el uso de lavadores por su alta toxicidad.

Para el manejo y tratamiento general de corrientes líquidas de desecho, para la remoción y/o recuperación de contaminantes las MTD contempladas son las siguientes:

1. Incluir en el programa de tratamiento de corrientes de desecho líquidas, la segregación y pretratamiento específico como licores madre de procesos de halogenación y sulfocloración,
2. Para el caso de corrientes cargadas con sustancias biológicamente activas a niveles que puedan representar riesgos o dificultades en las etapas siguientes y/o al medio ambiente, recurrir al pretratamiento especifico adecuado (efluentes de nitraciones, producción de biocidas, APIs entre otros)
3. Colectar y tratar por separado corrientes de ácidos gastados, por ejemplo, de operaciones de sulfonación o nitración, ya sea en sitio o fuera de sitio para

recuperarlos y volver a usar la mayor parte de ellos.
4. Tomar la máxima ventaja de la capacidad de cada técnica al operarla de forma óptima.
5. Monitorear los efluentes de descarga del tratamiento para seguir al menos, parámetros clave
6. Para los casos en donde los efluentes del proceso pueden llevar sustancias tóxicas (como en la producción de biocidas, APIs, biosanitarios etc.), monitorear la toxicidad residual de la corriente como parámetro adicional en vez de monitorear a cada componente individualmente (esto no quiere decir que se dejen de monitorear otros compuestos contaminantes clave)
7. Si la toxicidad residual es un problema, entonces el monitoreo en línea de este parámetro y del contenido orgánico total (COT) es una herramienta muy útil para identificar situaciones críticas a tiempo y permitir al operador responder adecuadamente.

Para el manejo y tratamiento de corrientes líquidas de desecho, con contaminantes orgánicos difíciles de destruir, las MTD contempladas son las siguientes:

1. Determinar la carga orgánica refractaria difícil de destruir y si la corriente merece ser clasifica como tal. En la Unión Europea se considera una carga orgánica refractaria si tiene una bioeliminibilidad menor al 80% y la corriente es relevante si, además del criterio anterior, tiene una carga mayor de 7.5 a 40kg de TOC por lote o por día, según el proceso que la genera,
2. Segregar y pretratar las corrientes con estas características con la técnica mas aplicada para cada caso,
3. Para la eliminación de la materia orgánica en general (DQO), aplicar secuencias técnicas de tratamiento biológico posteriores al pretratamiento específico, logrando al menos una eliminación del 95%.

Para la remoción de solventes en las corrientes de desecho líquidas, las MTD contempladas son las siguientes:

1. Recuperar solventes de corrientes de aguas de desecho en sitio o fuera de sitio mediante lavado, destilación, rectificación, extracción o combinaciones de las técnicas anteriores, donde el costo de los tratamientos biológicos y de compra de solventes nuevos sean mayores que los costos de recuperarlos y purificarlos,
2. Recuperar las mezclas de solventes para usarlos como combustibles si es que son apropiados y tomando en cuenta las implicaciones ambientales, técnicas y legales.

Para la remoción de compuestos orgánicos halogenados de corrientes de desecho líquidas, las MTD contempladas son las siguientes:

1. Remover hidrocarburos clorados (CHCs por sus siglas en inglés) de las corrientes de desecho líquidas mediante lavado, rectificación y/o extracción para entregar la corriente a los tratamientos biológicos con una concentración de menos de 0.1mg/L (sumas de concentraciones de CHCs),

2. Pretratar corrientes líquidas de desecho con cargas importantes de AOX (halógeno orgánico adsorbible por sus siglas en inglés) para entregar la corriente a los tratamientos biológicos como una concentración de 0.5 a 8.5mg/L.

Para la remoción de metales pesados presentes en las corrientes de desecho líquidas, las MTD contempladas consiste en aplicar técnicas como precipitación, filtración, destrucción de complejos metálicos o combinaciones de ellas para reducir las concentraciones de metales pesados y sus compuestos a niveles bajos (para el caso de la Unión Europea son de 0.4 a 0.3mg/L de Cr, de 0.03 a 0.4mg/L de Cu, de 0.03 a 0.3mg/L de Ni, de 0.1 a 0.5mg/L de Zn etc. como promedios anuales).

Para la remoción de cianuros libres presentes en las corrientes de desecho líquidas, las MTD contempladas son las siguientes:

1. Pretratar las corrientes de desecho que contengan cargas significativas de cianuros con técnicas como la destrucción con H_2O_2 (en lavadores de gases ricos en cianuros, de esta forma no llegan al agua) para lograr concentraciones de 1mg/L o menos y entregarlas así a los tratamientos biológicos,
2. Permitir la degradación segura de los cianuros en la planta de tratamiento de aguas. (si es posible).

Para la remoción cargas significativas de materia orgánica en las corrientes de desecho líquidas, la MTD existente es la de aplicar la secuencia de tratamientos biológicos adecuada para el caso. En el caso de que el tratamiento lo de un tercero, hay que asegurarse que el tratamiento es igual o más efectivo que el que puede recibir por la empresa generadora.

OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS DE GRAN VOLUMEN DE PRODUCCIÓN

La síntesis de compuestos orgánicos de gran demanda, constituye una fuente importante de materias primas para otros procesos de síntesis y de algunos productos de consumo final. Este “sector” se identifica genéricamente como la industria química orgánica de gran volumen de producción (IQGVP) y es en donde está la frontera entre la industria petroquímica y la química (en si no hay una línea divisoria clara).

Prevención y control de la contaminación

Las principales áreas de oportunidad de desempeño ambiental en esta industria, para la prevención y control de la contaminación son las siguientes:

1. Diseño de procesos y mejoras significativas a los ya existentes,
2. Emisiones fugitivas,
3. Almacenamiento y manejo de compuestos químicos,
4. Emisión de aguas de desecho,

5. Contaminación del suelo y aguas subterráneas,
6. Generación de residuos sólidos,
7. Uso eficiente de energía,
8. Ruido y vibraciones.

Para el diseño de nuevos procesos (o plantas) de la IQGVP y para modificaciones o mejoras de los procesos existentes, las MTD son las siguientes:

1. Llevar a cabo las reacciones químicas y procesos de separación en forma continua, en equipos cerrados,
2. Sujetar las corrientes de purga continuas a la siguiente jerarquía: reúso, recuperación, combustión en equipo de control de emisiones al aire, combustión en equipo no dedicado,
3. Minimizar el uso de energía y maximizar la recuperación de energía,
4. Utilizar compuestos con la mejor presión de vapor posible,
5. Reducir los riesgos inherentes asociados con productos y procesos al mismo tiempo que se mantiene la calidad y costo competitivo de los bienes producidos mediante los llamados principios de química verde.

Para la minimización y control de emisiones fugitivas, las MTD son las siguientes:

1. Implementar un programa formar de detección y reparación de fugas enfocado a la tubería y accesorios que puedan ser puntos de fuga,
2. Reparar tuberías y fugas de equipos en etapas, llevando a cabo reparaciones menores inmediatamente (si es posible) de puntos por arriba de cierto nivel de emisión y, si la fuga es mayor a un umbral de alta emisión, implementar reparaciones intensivas en tiempo. Los umbrales de emisión dependerán del tipo de instalación y del tipo de reparaciones requeridas,
3. Remplazar equipo existente con aquel de mejor desempeño para fugas grandes que no puedan ser controladas fácilmente,
4. Instalar nuevos equipos e instalaciones en general que cumpla con las especificaciones más estrictas para emisiones fugitivas,
5. Si se remplazan equipos o se instalan nuevos, las MTD son:

    - Válvulas: de bajas emisiones con doble sellos de empaque o diseño y/o equipo de igual o mejor desempeño. Para servicios de alto riesgo (sustancias tóxicas por ejemplo) utilizar válvulas con sellos de fuelle o equipo de desempeño igual o superior,
    - Bombas con doble sello y con barrera de gas o líquido, o bombas si sellos (impulsadas magnéticamente o confinadas),
    - Compresores y bombas de vacío con sellos dobles y barrera de gas o líquido, o sin sellos (impulsadas magnéticamente o confinadas) o con sellos sencillos con un nivel de emisiones equivalente o menor o alguna otra tecnología igual o mejor,
    - Bridas: minimizar el número de ellas, usar juntas efectivas de ser posible,
    - Terminaciones abiertas: Taparlas con bridas ciegas, tapas o conexiones,

limpieza de circuito cerrado en puertos de muestreo líquidos, para sistemas de muestreo o analizadores en línea, optimizar el volumen de muestra, frecuencia, tiempo de toma de muestra, confinar o encofrar los dispositivos, analizadores usados,

- Válvulas de seguridad: tener en mente que su prioridad es la seguridad, considerar medidas de reducción (control de emisiones en la descarga, disco de ruptura corriente arriba).

6. Medidas generales como:

    - Doble aislamiento en cualquier punto de riesgo de fuga,
    - Obviar la necesidad de abrir recipientes mediante modificaciones en el diseño o forma de operación,
    - Encerrar sistemas de recolección de efluentes y tanques usados para el almacenamiento o tratamiento,
    - Monitorear el agua de enfriamiento, en especial la concentración de orgánicos presentes,
    - Según la tasa de fuga, llevar el material fugado y purgado a un sistema de mejor presión.

Para el almacenamiento, manejo y transferencia de compuestos químicos, las MTD particulares para esta industria son las siguientes:

1. Tanques de techo flotante externo con sellos secundarios, excepto para sustancias de alto riesgo,
2. Tanques de techo fijo con cúpulas flotantes internas y sellos (para líquidos muy volátiles),
3. Tanques de techo fijo con atmósfera de gas inerte (cuando sea necesario por razones de seguridad),
4. Almacenamiento presurizado para sustancias muy peligrosas o muy olorosas
5. Minimizar la temperatura de almacenamiento (tomar en cuenta el impacto del aumento de viscosidad o solidificación),
6. Instrumentación para evitar el sobre llenado,
7. Contención impermeable secundaria con una capacidad de 110% el volumen del tanque más grande,
8. Recuperación de COVs mediante condensación, absorción o adsorción antes de reciclar o destruir mediante combustión en unidad de recuperación, tratamiento, incineración o antorcha (quemador elevado),
9. Monitoreo continuo del nivel del tanque con especial atención a los cambios de nivel,
10. Tuberías de llenado de tanque por debajo de la superficie del líquido,
11. Carga por debajo para evitar el chapoteo,
12. Balance de líneas de vapor que transfieren los vapores desplazados del contenedor que se está llenando al que se está vaciando,
13. Venteo de apoyo para la planta,
14. Sensores en brazos de carga para detectar movimiento y evitarlo provocando

fugas, derrames,
15. Conexiones de mangueras autoselladas, acople en seco,
16. Sistemas de lógicos y barreras para evitar el daño al equipo por movimientos accidentales o alejamiento de vehículos.

Para la prevención y minimización de la emisión de aguas con contaminantes, las siguientes MTD o combinaciones de ellas se tienen:

1. Identificar las fuentes de aguas de desecho y caracterizarlas según su cantidad, calidad y variabilidad.

2. Minimizar los efluentes de aguas de desecho mediante el uso de técnicas de vacio libres de agua, sistemas de lavado a contracorriente, rociadores de agua en vez de chorros, sistemas cerrados de agua de enfriamiento, minimizar el contacto del agua de lluvia con el proceso y áreas de servicios, carga, almacenamiento etc. aprovechamiento de agua de lluvia y reciclo de agua tratada, instalación de medidores de flujo en el proceso para identificar áreas de alto consumo (que generalmente son susceptibles de mejora).

3. Minimizar la generación de contaminantes en aguas de desecho mediante el uso de materiales resistentes a la corrosión en la construcción de equipos y tuberías para prevenir fugas y reducir la disolución de metales en el agua, sistemas indirectos de enfriamiento (a menos que el proceso necesite de los directos), uso de materias primas e insumos más puros, sustitución de aditivos usados en agua de enfriamiento por otros menos tóxicos, almacenamiento en tambores sobre concreto de alta resistencia y con sistema de drenaje adecuado, material y equipo de limpieza de fugas y derrames ubicado en lugares estratégicos, planes de contingencia de fugas y derrames, métodos de limpieza en seco, revisiones periódicas de fugas y sistemas de reparación rápida, sistemas separados de recolección de efluentes, drenaje, agua sin contaminar y aceites, evitar la contaminación de sistemas de drenaje especial, áreas de carga y descarga bien equipadas, controladas y supervisadas, instalaciones de tuberías y sistemas de captación de efluentes instalados sobre el suelo o en ductos accesibles para la inspección, reparación y/o sistemas libres de fugas (con soldadura integral por ejemplo), tanque de amortiguamiento corriente arriba de la planta de tratamiento.

4. Maximizar la reutilización del agua mediante la determinación de la calidad mínima del agua que puede ser usada en cada etapa, unidad o proceso en la instalación, identificar las opciones de reúso de acuerdo con la mínima calidad del agua requerida, instalar tanques de almacenamiento para el agua de desecho para balancear los periodos de generación y demanda, utilizar separadores para facilitar la recolección de materiales insolubles en el agua.

5. Maximizar la recuperación/retención de sustancias de licores madre inadecuados para el reúso mediante la optimización del proceso y especialmente mediante la mejora del aprovechamiento del licor madre.

Para la prevención de la contaminación del suelo y aguas subterráneas, se tienen las siguientes MTD o combinaciones de ellas:

1. Tanques de almacenamientos e instalaciones de carga y descarga diseñadas para evitar fugas y para evitar la contaminación del suelo si éstas llegan a ocurrir,
2. Protección contra sobrellenado (alarmas de alto-alto nivel y paro de llenado automático),
3. Uso de materiales impermeables en el área de proceso con drenaje adecuado
4. No recurrir a descargas intencionales al suelo,
5. Instalaciones de recolección en donde puede haber purgas o fugas (registros bien colocados, canales etc.),
6. Equipo y procedimientos adecuados para asegurar el drenado total del equipo antes de operar,
7. Sistemas de detección de fugas y programa de mantenimiento para todos los recipientes (especialmente tanques subterráneos),
8. Monitoreo de la calidad del agua subterránea.

Para la prevención y minimización de la generación de residuos sólidos, se tienen las siguientes MTD o combinaciones de ellas:

1. Reducir la generación en el punto de generación mediante consideraciones particulares,
2. Maximizar el reciclaje de desechos,
3. Maximizar la recuperación de sustancias presentes en los desechos.

Para el uso eficiente de energía, se tienen las siguientes MTD o combinaciones de ellas:

1. Optimizar la conservación de energía mediante aislamiento térmico de equipos de proceso y tuberías,
2. Implementar sistemas de medición para determinar el consumo de cada unidad de proceso,
3. Realizar auditorías y revisiones de uso de energía frecuentes,
4. Optimizar la integración de energía a niveles inter e intra proceso (y si es posible, más allá del límite de baterías del proceso) mediante el reconocimiento de puntos con energía disponible y puntos con necesidad de energía,
5. Utilizar sistemas de enfriamiento solo cuando la posibilidad de uso de fuentes de energía del propio proceso han sido totalmente aprovechados,
6. Implementar sistemas combinados de generación de energía eléctrica y vapor siempre que sea técnica y económicamente viable.

Para la prevención y minimización de ruido y vibraciones, se tienen las siguientes MTD o combinaciones de ellas:

1. Consideración de este aspecto en el diseño del proceso y en la proximidad de los posibles receptores,
2. Selección del equipo con bajos niveles de emisión de ruido y vibraciones,

3. Desconexión entre las fuentes de ruidos y vibraciones y los alrededores,
4. Absorbedores de sonido o encapsulación de las fuentes.

Recuperación y/o control de emisiones al aire

Las principales áreas de oportunidad de desempeño ambiental en esta industria, para la recuperación y/o control de emisiones de contaminantes al aire son las siguientes:

1. Selección de la técnica de control y/o recuperación de emisiones al aire,
2. Emisiones generadas en el proceso (en general) de COVs, partículas suspendidas, olores, SOx, HCl, HF, HBr, NOx, dioxinas, furanos, BPC, sustancias carcinógenas, Hg, H_2S,
3. Operación y emisión desde el sistema de antorchas (quemadores elevados y de fosa).

Para la selección adecuada de la técnica de control de emisiones al aire, la MTD es tomar en cuenta al menos, los siguientes aspectos:

1. La tasa de flujo de los gases (promedio, valores máximos y mínimos, variabilidad),
2. Tipo de contaminantes presentes en la entrada (del equipo de control),
3. Presencia de otras impurezas (para el equipo tratador como agua, polvos, sustancias corrosivas),
4. Concentración permitida en la salida,
5. Seguridad,
6. Inversión y costo de oportunidad,
7. Recuperación de energía,
8. Arreglo de planta,
9. Disponibilidad de insumos.

Para el control y/o recuperación de COVs, las MTD son las siguientes:

1. Separación selectiva de membrana (recuperación del 90 a l 99.9%, emisión de menos de 20mg/m^3),
2. Condensación (recuperación del 50 a 98% y permite técnicas de abatimiento posteriores),
3. Condensación criogénica (recuperación del 95 a 98.95% y permite técnicas de abatimiento posteriores),
4. Adsorción (recuperación del 95 al 99.99%),
5. Lavador (95 a 99.9% de reducción de concentración en el efluente),
6. Incineración térmica (95 a 99.9% de reducción, emisiones de menos de 1mg/m^3 hasta 20mg/m^3),
7. Oxidación catalítica (95 a 99% de reducción),
8. Antorchas (quemadores elevados, reducción de más del 99%, quemadores de fosas más del 99.5% de reducción).

Para el control y/o recuperación de partículas emitidas al aire, las MTD son las siguientes:

1. Ciclones (reducción de hasta 95%, depende mucho del tamaño de partícula, normalmente se combina con otras técnicas),
2. Precipitador electrostático (de 99 a 99.9% de reducción, depende de las propiedades de las partículas, se llega a concentraciones de salida de 5 a 15mg/Nm^3),
3. Filtros de telas (llega a emisiones finales de menos de 5mg/Nm^3),
4. Filtro de dos etapas (llega a emisiones finales de menos de 1mg/Nm^3),
5. Filtro de cerámica (llega a emisiones finales de menos de 1mg/Nm^3),
6. Filtro absoluto (llega a emisiones finales de menos de 0.1mg/Nm^3),
7. Filtro HEAF (reduce gotas y aerosoles hasta el 99%),
8. Filtro de niebla (reduce polvos y aerosoles hasta el 99%).

Para el control de olores, la MTD es el uso de un biofiltro de adsorción, que reduce el olor de un 95 a un 99% y algunos COVs, el intervalo de aplicación es de 10,000 a 200,000ou/Nm^3.

Para el control de emisiones de SOx y gases ácidos al aire, las MTD son las siguientes:

1. Lavado húmedo con piedra caliza (reducción del 90 al 97%, con concentraciones finales de SO_2 menores a 50mg/Nm^3),
2. Lavadores (con concentraciones finales de HCl de menos de 10mg/Nm^3 y menos de 5mg/Nm^3 de HBr),
3. Inyección semiseca de absorbente (con concentraciones finales de SO2 de menos de 100mg/Nm^3, de 10 a 20mg/Nm^3 de HCl y menos de 5mg/Nm^3 de HF),
4. Recuperación de azufre si es factible (mediante familia de procesos Clauss por ejemplo).

Para el control de emisiones de NOx al aire, las MTD son las siguientes:

1. Reducción catalítica no selectiva (reducción de NOx entre el 50 y el 80%),
2. Reducción catalítica selectiva (reducción de NOx del 85 al 95%, con concentraciones finales de menos de 50mg/Nm^3 de NOx y menos de 5mg/m^3 de NH_3).

Para el control de emisiones de dioxinas, furanos y BPC al aire, las MTD son las siguientes:

1. Medidas primarias de prevención como bajo contenido de cloro en combustibles, buen control de la operación, bajo o nulo contenido de metales en la alimentación y en otras fuentes que lleguen a la combustión/reacción,
2. Sistema de adsorción catalítico de 3 camas (con concentraciones finales de 0.1ng EQT/Nm^3. La generación de estos contaminantes en el proceso se debe

de evitar lo más posible),
3. Incineración adecuada,
4. Filtro catalítico de tela,
5. Adsorción en carbón activado.

Para el control de emisiones de sustancias carcinogénicas al aire, las MTD son la incineración, lavadores, filtros absolutos, adsorción en carbón activado.

Para el control de emisiones de mercurio al aire, la MTD consiste en usar equipos de adsorción (concentraciones finales de 0.05mg/Nm^3).

Para el control de emisiones de NH_3 y aminas al aire, la MTD consiste en usar lavadores (con concentraciones finales e menos de 1mg/Nm^3 y en algunos casos hasta 10mg/Nm^3).

Para el control de emisiones de H_2S al aire, la MTD consiste en usar lavadores alcalinos (con concentraciones finales e menos de 1 a 5mg/Nm^3).

Las MTD para la operación y uso de antorchas (quemadores elevados, quemadores de fosa) son las siguientes:

1. Minimizar la necesidad de disposición de hidrocarburos en la antorcha mediante un buen diseño de planta (sistemas de alta integridad, de recuperación de hidrocarburos etc.) y buena administración de la planta (operadores bien entrenados y coordinados, mantenimiento adecuado etc.),
2. La decisión entre quemadores elevados y de fosa es completamente local basándose en consideraciones de seguridad principalmente,
3. Para quemadores elevados, incluir de pilotos permanentes y detectores de flama de pilotos, sistemas de mezclado eficiente (usualmente por inyección de vapor), proporción de hidrocarburos y monitoreo remoto por circuito cerrado de TV ,
4. Diseño, buena operación y mantenimiento para lograr eficiencias de destrucción mayores al 99% para los quemadores elevados y mayores al 99.5% de quemadores de fosa.

Las MTD para la operación y uso de hornos de proceso es el encendido con configuración y quemadores de bajos NOx.

Otra MTD para reducir emisiones de CO_2 es utilizar combustibles ricos en hidrógeno u otras fuentes de energía no fósiles.

Recuperación y/o control de emisiones al agua

Las principales áreas de oportunidad de desempeño ambiental en esta industria, para la recuperación y/o control de emisiones de contaminantes en el agua de desecho son las siguientes:

1. Manejo y tratamiento de corrientes con metales pesados, sustancias tóxicas y poco biodegradables,
2. Manejo y tratamiento de corrientes sin características especiales.

Para el manejo de las diferentes tipos de corrientes líquidas de desecho, la MTD es tomar en cuenta al menos, los siguientes aspectos:

1. Las corrientes líquidas de desecho con metales pesados y/o sustancias tóxicas y/o no biodegradables (alta tasa de DQO/DBO) se tratan y/o recuperan por separado,
2. Las corrientes individuales que contienen sustancias tóxicas o inhibitorias o con baja biodegradabilidad se tratan por separado mediante oxidación química, adsorción, filtración, extracción, lavado (adsorción), hidrólisis (mejora la biodegradabilidad) y/o tratamiento anaerobio,
3. Los efluentes de los tratamientos especiales (o pretratamientos) se entregan a una planta convencional de tratamientos biológicos para completar el tratamiento,
4. Las corrientes con compuestos orgánicos que no contengan metales pesados ni sustancias no biodegradables son candidatas a tratamientos biológicos combinados (previa evaluación de sus características y capacidad del sistema).

Recuperación y/o control de desechos sólidos

Las principales áreas de oportunidad de desempeño ambiental en esta industria, respecto a la generación y manejo de residuos sólidos son las siguientes:

1. Catalizadores gastados,
2. Residuos orgánicos del proceso (lodos).

Para atender las áreas anteriores, las MTD generales que se tienen son las siguientes:

1. Procurar la regeneración de catalizadores, reúso y cuando ya no es posible, recuperar el metal que contiene y desechar en vertedero el material de soporte (si no se puede reciclar),
2. Maximizar el reúso de residuos orgánicos del proceso, ya sea en el proceso mismo, en algún otro o como combustibles, tomando en cuenta consideraciones del proceso, seguridad, ambientales y legales,
3. Maximizar el reúso de insumos gastados, ya sea en el proceso mismo, en algún otro o como combustibles, tomando en cuenta consideraciones del proceso, seguridad, ambientales y legales,
4. Tratar adecuadamente los lodos producidos en el proceso y sistemas de tratamiento y control de emisiones al aire y agua mediante incineración, oxidación catalítica, recuperación de metales y/o disposición metal.

TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS SUPERFICIALES

La industria de recubrimientos mediante tratamientos químicos y electroquímicos es una parte del sector químico que está íntimamente relacionada con la industria metalmecánica y de plásticos ya que muchos productos de metal y plástico requieren mejorar sus propiedades para poder integrarse a productos actuales (por ejemplo, carros). Las áreas de oportunidad de desempeño ambiental para esta industria son en general:

1. Optimización del diseño, instalación, construcción y operación general del proceso,
2. Uso eficiente de energía,
3. Consumo de agua, generación de aguas de desecho y tratamiento,
4. Consumo de materias primas y aditivos, generación de desechos sólidos y tratamiento,
5. Emisiones al aire,
6. Sustitución de materias primas e insumos.

Optimización del diseño, instalación, construcción y operación general del proceso

Las MTD primarias para el diseño de la instalación, construcción y operación son las siguientes:

1. Dimensionar adecuadamente la planta, permitiendo que todas las actividades tengan un espacio adecuado,
2. Identificar áreas de riesgo de derrames y protegerlas con las barreras y materiales adecuados,
3. Mantener estructuras lineales o en forma de “U”,
4. Asegurar la estabilidad estructural del proceso y sus componentes, incluyendo los equipos usados con poca frecuencia.

Las MTD secundarias para el diseño de la instalación, construcción y operación son las siguientes:

1. Diseñar y usar cubas de doble pared para contener materiales de riesgo o ubicar la cuba en un área de contención,
2. Asegurarse que los tanques operativos en las líneas de proceso están dentro del área de contención,
3. Cuando se bombeen soluciones entre tanques, asegurarse que el que la recibe tenga el tamaño adecuado para la cantidad a bombear,
4. Implementar un sistema de identificación de fugas y revisar regularmente la integridad del área de contención.

Las MTD secundarias para el diseño de la instalación, construcción y operación son las siguientes:

1. Diseñar y usar cubas de doble pared para contener materiales de riesgo o ubicar la cuba en un área de contención ,
2. Asegurarse que los tanques operativos en las líneas de proceso están dentro del área de contención,
3. Cuando se bombeen soluciones entre tanques, asegurarse que el que la recibe tenga el tamaño adecuado para la cantidad a bombear,
4. Implementar un sistema de identificación de fugas y revisar regularmente la integridad del área de contención.

Las MTD terciarias para el diseño de la instalación, construcción y operación son las siguientes:

1. Programas de inspección y pruebas regulares,
2. Los planes de actuación en situaciones de emergencias deben de incluir al menos los siguientes puntos:
   - Identificación y protocolo de acción para los accidentes mayores potenciales del sitio, según el tamaño y la localización en las instalaciones,
   - Procedimientos de emergencia para derrames de químicos y aceites,
   - Las inspecciones de las instalaciones de contención,
   - Guías para el manejo de desechos sólidos para lidiar con aquellos generados por el control de fugas,
   - Identificación del equipo adecuado para laborar y asegurarse de que este en optimas condiciones para cuando es requerido,
   - Asegurarse que el personal es ambientalmente consiente y bien entrenado para lidiar con fugas y accidentes,
   - Identificación de los roles y responsabilidades de todas las personas involucradas.

Cuando llegue el momento del decomiso de la instalación para desmantelarla, asegurarse de que los materiales se mantengan en zonas aisladas y/o selladas para evitar accidentes y emisiones contaminantes, para hacerlo adecuadamente, se consideran MTD durante la vida útil de la planta el registro de operación, entradas, salidas, eventos, almacenamiento, clasificación de zonas, cambios en el proceso, eventos mayores de emisiones al suelo y agua sobre todo entre otros. De forma sistemática y ordenada, en algún sistema de gestión que por lo menos se actualice una vez al año y esté en línea. Esta información sirve para hacer más eficiente el proceso de paro y desmantelamiento, evitando accidentes y escenarios no previstos.

Las MTD para el almacenamiento de materias primas e insumos, son las siguientes:

1. Almacenar sustancias inflamables y agentes químicos oxidantes por separado,
2. Almacenar en ambiente seco las sustancias que se inflaman con el agua y hacer la señalización adecuada para no usar agua en caso de incendio,
3. Tener áreas de almacenamiento separadas para materias primas e insumos, productos y residuos, además de estar bien equipadas para evitar el deterioro o situaciones de riesgo (cerrada, con sistema de retención, recolección de

fugas/aguas residuales independiente, bien señalizada),
4. Establecer un orden en el almacén y mantenerlo, según el grado de riesgo y de utilización o tráfico, tomando en cuenta las distancias de seguridad entre productos incompatibles, la forma de almacenamiento debe de tomar en cuenta las recomendaciones del fabricante y la seguridad del lugar. No olvidar etiquetar adecuadamente todo,
5. Si se apilan materiales, colocar los líquidos bajo los sólidos en recipientes adecuados y bien cerrados,
6. Limpiar las piezas a proteger justo antes de los tratamientos para evitar que se ensucien de nuevo y tener que volver a limpiarlas,
7. Administrar adecuadamente el almacén para que las materias primas susceptibles de caducar se consuman primero (sistema FIFO, primero en entrar primero en salir),
8. Utilizar recipientes de almacenamiento de dimensiones adecuadas y que sean reutilizables sobre todo para materiales que se consumen en grandes cantidades a menos que exista un aspecto de proceso o seguridad que no lo permita o haga impráctico.

Las MTD para la manipulación de materias primas e insumos, son las siguientes:

1. Zonas de carga y descarga bien equipadas, limpias, amplias, sin obstáculos,
2. Establecer procedimientos escritos para todas las operaciones de carga y descarga y trasvase, con los detalles de la manipulación de materiales (envases, contenedores, bombas, etc.),
3. Comprobar e inspeccionar los equipos a utilizar en las maniobras como bombas, filtros, juntas, válvulas, etc. sobre todo cuando se manipulen sustancias de riesgo
4. Tener procedimientos escritos para el mantenimiento y operación de las instalaciones de carga,
5. Contar con depósitos o recipientes seguros, adecuados para evitar fisuras, roturas y corrosión,
6. Utilizar los recipientes de forma adecuada, atendiendo las sugerencias del fabricante, especialmente si éstos cuentan con sistemas o elementos de llenado y vaciado,
7. Reservar áreas de contención de materiales de las áreas de trabajo durante la operación de carga y respetar las distancias de seguridad entre elementos de naturaleza química incompatible,
8. Asegurarse de que se está trasvasando el material correcto al lugar indicado en el momento adecuado,
9. Contar con medidores y sistemas de detección de volumen en cubas y depósitos para evitar el sobrellenado,
10. Contar con sistemas y medios que permitan el escurrimiento de los elementos usados en las instalaciones. Las zonas de carga y descarga deben de tener el espacio suficiente,
11. En el trasvase de líquidos, poner especial atención para evitar salpicaduras y derrames, utilizando los equipos adecuados,
12. Planificar adecuadamente los movimientos para evitar operaciones inútiles o innecesarias,

13. Contar con los materiales adecuados para tratar con derrames y hacer que estén disponibles y en condiciones adecuadas cuando se necesiten (en otras palabras, todo el tiempo).

Uso eficiente de energía

Para la agitación de soluciones de proceso, las MTD son las siguientes:

1. Utilizar turbulencia hidráulica,
2. Agitación mecánica de las piezas de trabajo,
3. Sistemas de aire de agitado de baja presión (no de alta, por el consumo excesivo de energía) para procesos que requieren de alta turbulencia, oxidación, enfriamiento para ayudar a remover gases generados (como el H_2). No debe emplearse en soluciones calientes cuando el uso de aire implique mayor gasto de energía, cuando se fomente una reacción no deseada (por ejemplo, en las de cianuros ya que se generan carbonatos).

Las MTD para hacer eficiente el consumo de energía eléctrica son las siguientes:

1. Minimizar las pérdidas de energía, manteniendo la tasa del cosφ/voltaje y los picos de corriente se mantenga permanentemente sobre 0.95,
2. Reducir la caída de voltaje entre conductores y conectores minimizado la distancia entre rectificadores y ánodos y los rollos de conductores en recubrimientos de bobinas,
3. Mantener las barras de paso cortas, con suficiente área de cruce y mantenerlas frías usando aguas de enfriamiento o cuando el aire sea insuficiente,
4. Utilizar alimentadores individuales para los ánodos mediante una barra de paso con controles para optimizar la corriente aplicada,
5. Darle mantenimiento regular a los rectificadores y contactos (barras de paso) en el sistema eléctrico,
6. Incrementar la conductividad de las soluciones de proceso adicionando aditivos y mediante el mantenimiento de dichas soluciones (optimizar este aspecto junto con la minimización de la generación corrientes líquidas con contaminantes y el manejo y la recuperación (de materiales) de desechos,
7. Utilizar formas modificadas de ondas (por ejemplo, en pulsos o reversa) para mejorar la deposición de metales en las superficies a tratar, siempre y cuando la tecnología esté disponible.

Las MTD para hacer eficiente el consumo de energía térmica (calentamiento) son las siguientes:

1. Optimizar la composición de la solución usada y el intervalo de temperaturas de trabajo. Monitorear la temperatura de la solución para mantener el proceso en estas condiciones,
2. Aislar térmicamente las cubas que trabajan en caliente o en frio con refrigeración,

3. No usar aire de agitación en soluciones calientes ya que aumentan el consumo de energía,
4. Buscar oportunidades de recuperación de calor, por ejemplo, utilizar el agua de enfriamiento que sale caliente después de enfriar un baño para calentar otro o para enjuagues finales (cuidando la calidad del agua).

Las MTD para hacer eficiente el enfriamiento son las siguientes:

1. Evitar el enfriamiento excesivo al optimizar la composición de la solución y la temperatura de trabajo. Monitorear el proceso para mantenerlo en estos parámetros,
2. Utilizar sistemas de enfriamiento cerrados para plantas nuevas o aquellas que hagan cambios de sistema de enfriamiento,
3. Remover el exceso de energía mediante evaporación si se necesita reducir el volumen de la solución para adicionar químicos, si se puede combinar con el sistema de enjuague para reducir las descargas de agua de desecho,
4. Instalar un sistema de evaporación preferentemente a un sistema de enfriamiento donde el balance de energía muestre un requerimiento energético menor para la evaporación forzada que para el enfriamiento, mientras la química de la solución sea estable,
5. Si se usan sistemas abiertos de enfriamiento, habrá que diseñarlos, operarlos y mantenerlos para evitar la transmisión de la “legionella”,
6. Procurar no usar agua de enfriamiento de un solo paso.

Consumo de agua, generación de aguas de desecho y tratamiento

Las MTD para minimizar el consumo de agua en el proceso son las siguientes:

1. Monitorear los puntos de consumo de agua y materias primas en la instalación, almacenar la información y detectar puntos críticos. Administrarlo según el sistema de gestión ambiental para hacer mejoras,
2. Recuperar agua de las operaciones de enjuague mediante el tratamiento adecuado de soluciones gastadas, regeneración del agua de enjuague, técnicas combinadas de operación y tratamiento de aguas (por ejemplo, para el tratamiento de aguas con quelantes es más efectiva si se remueven los cationes metálicos presentes, esta remoción se puede hacer en la etapa de enjuague mediante filtrado con membranas, electrolisis y otras tecnologías),
3. Evitar el enjuague entre actividades que usen químicos compatibles en actividades secuenciales.

Las MTD para minimizar el arrastre hacia adentro (la contaminación del tratamiento por los residuos de solución arrastrados de un baño o solución anterior) son las siguientes:

1. Utilizar una cuba de pre tratamiento que contiene una solución menos concentrada que al de trabajo o con agua desionizada en el inicio hasta llegar a

una concentración de equilibrio de 0.5Co, la pieza que proviene de un tratamiento anterior se sumerge en ella antes de hacerlo en la cuba de tratamiento y después de esta. Esta técnica no se puede usar cuando cause problemas con tratamientos posteriores, en el anodizado (el proceso es contrario a la deposición) entre otros.

Las MTD para minimizar en arrastre hacia afuera (la pérdida de solución de trabajo debido al agua que una pieza se lleva consigo al sacarse de la cuba) son las siguientes:

1. Arreglar las piezas a proteger de tal forma que se evite lo más posible la retención de líquidos
2. Maximizar el tiempo de escurrido al sacar las piezas. El tiempo de escurrido está limitado por el tipo de solución usada, calidad del tratamiento (tiempos excesivos la pueden afectar), tiempo de transporte disponible para plantas automáticas
3. Inspeccionar de forma regular los bastidores para asegurar que no hay fisuras o huecos que retengan la solución y para asegurarse que el recubrimiento hidrófobo conserve sus propiedades
4. Trabajar con los clientes para manufacturar piezas con espacios mínimos que puedan atrapar las soluciones de proceso
5. Recuperar el líquido arrastrado fuera de los tanques para devolverlo a la cuba de tratamiento (cuidar la calidad de la solución).
6. Rociar con solución de lavado a la pieza mientras está sobre la cuba o tanque de proceso, procurando reponer así el agua perdida por evaporación a la solución
7. Construir barreras que eviten el arrastre

Las técnicas anteriores no son necesarias cuando la técnica siguiente es compatible con la actual, cuando se utiliza una cuba de pre tratamiento, cando la reacción química requiere ser detenida mediante dilución rápida (por ejemplo en pasivación con cromo hexavalente entre otras).

Las MTD para minimizar la viscosidad y por consiguiente el arrastre y consumo de agua son las siguientes:

1. Disminuir la concentración de los químicos o utilizar procesos de menor concentración,
2. Adicionar agentes de mojado,
3. Asegurarse de no sobre adicionar los baños con químicos,
4. Optimizar las condiciones de operación como la temperatura y mantenerla así.

Las MTD aplicables a la etapa de enjuague para reducir el consumo de agua, son las siguientes:

1. Utilizar cubas de pre tratamiento,
2. Utilizar sistemas de enjuague en cascada o por etapas,
3. Utilizar técnicas de enjuague con rociado,

4. Reciclar el agua de enjuague a la cuba de tratamiento principal (cuidando la calidad, se recomienda hacerlo solo con el primer enjuague),
5. Las técnicas anteriores no se deben aplicar cuando la reacción de superficie tiene que ser detenida rápidamente (pasivación con cromo hexavalente, activación previa al cromado, algunos baños de cincado etc.) y/o cuando la calidad del tratamiento se ve afectada.

Las MTD aplicables al tratamiento de aguas de desecho generadas, son las siguientes:

1. Segregar las corrientes, al menos, según los siguientes criterios: diluidas, concentradas, ácidas, alcalinas, crómicas, cianuradas,
2. Identificar y separar también las corrientes que pueden presentar problemas y riesgos al mezclarse con otras como las de cromatos, cianuros, nitritos, aceitosas y con agentes complejantes,
3. Si se tiene una corriente muy particular y de alta carga de contaminantes, pretratarla por separado de forma adecuada (por ejemplo, una corriente con cianuros se trata con oxidación en medio alcalino, una de cromo hexavalente mediante reducción en medio ácido o neutro y una de nitritos mediante oxidación o reducción en medio ácido ligero),
4. Cuidar las concentraciones críticas o límites para los tratamientos disponibles, para ello se puede recurrir a la dilución siempre y cuando la corriente se trate efectivamente,
5. La destrucción de cianuros puede lograrse mediante la oxidación de cianuros a cianatos precipitables se puede lograr mediante varias técnicas, usando NaOCl a pH mayor a 10, H_2O_2 a pH 10, O_2 con pH de 5 a 9, O_3 con pH de 10 a 12, oxidación anódica, destrucción térmica a mas de 500ºC a presión atmosférica o a 100bar a hasta 200ºC, oxidación con UV, intercambio iónico entre otros. En estos tratamientos, considerar la generación de emisiones contaminantes (por ejemplo, se usa un exceso de NaOCl en presencia de materia orgánica da lugar a halógenos orgánicos adsorbibles o AOX altamente tóxicos),
6. Para el tratamiento de cromo hexavalente se puede recurrir a la reducción a cromo trivalente y luego a la precipitación de $Cr(OH)_3$ la reducción se logra de varias formas, algunas de las más importantes consisten en la adición de $NaHCO_3$ a pH de 2.5 o Na_2SO_3 en medio ácido (se generan SOx), o $Na_2S_2O_4$, H_2O_2,
7. Para el tratamiento de nitritos se puede recurrir a la oxidación con H_2O_2, NaClO (posible formación de AOX y gases de cloro), usando aire con carbón activado (o algún otro catalizador) a pH 3 a 4, entre otras técnicas, generando nitratos que no son tan tóxicos como los nitritos. La reducción se hace por varias vías, como la del ácido aminosulfónico, sulfámico, H_2S a pH acido, generando sulfatos entre otros. Cuando se tratan soluciones muy concentradas, se generan emisiones al aire de NOx que pueden ser abatidas por alguna técnica de mitigación (NSCR, SCR etc.),
8. Para la eliminación de metales la alternativa es la neutralización y precipitación de éstos, si el tratamiento se completa o sustituye por uno que además los recupere es mucho mejor (ver más adelante),

9. Para eliminar aniones se recurre a la precipitación química de éstos (principalmente), por ejemplo para los fluoruros comúnmente se utiliza $Ca(OH)_2$ a pH11.5 aunque el proceso se ve afectado por complejos formados. Los fosfatos se precipitan con $Ca(OH)_2$ también a pH 10, también se usan compuestos de hierro III y de aluminio. Los sulfatos etc. otros aniones que reciben tratamiento de este tipo son los cloruros (con resinas de intercambio iónico), sulfuros (muy tóxicos, precipitación con sales de hierro, oxidación con H_2O_2), boro, nitratos,
10. Una vez que se ha aplicado el tratamiento particular (o pre tratamiento), el tratamiento regular puede incluir resinas de intercambio iónico, filtros de arena, control de pH, tratamientos biológicos, en algunos casos con unidades de nitrificación y desnitrificación.

Actualmente existe la posibilidad de que plantas de este sector industrial alcancen niveles de emisión cero al menos para aguas residuales aunque no es posible en todos los casos actualmente. Esto se logra mediante el diseño y operación eficiente de la planta para minimizar consumos y generación de emisiones y aplicando técnicas de tratamiento de aguas como las descritas anteriormente (destrucción térmica de residuos, filtros de membrana, intercambio iónico, recuperación de metales), llevando el agua efluente a una calidad adecuada para volverla a utilizar en el proceso (y por lo menos adecuada para la planta de desmineralización y/o unidad de desionización). Sin embargo, los inconvenientes de la aplicación de estas tecnologías son el elevado nivel de inversión inicial y mayores costos de operación, mayor consumo energético, consumo mayor de ciertos insumos, generación de residuos peligrosos que a su vez se tienen que destruir en sitio o por un tercero especializado.

Consumo de materias primas y aditivos, generación de desechos sólidos y tratamiento

Las MTD aplicables para la prevención y reducción de la generación de desechos sólidos son las siguientes:

1. Monitorear la concentración de químicos de proceso,
2. Reportar desviaciones de los consumos “ejemplo” y hacer ajustes requeridos para mantener las soluciones en los niveles óptimos,
3. Implementar sistemas analíticos de control, usualmente como proceso estadístico de control o SPC y sistemas de dosificación automatizados,
4. Para los casos de rendimientos diferentes en los electrodos, se puede optimizar el uso de materias primas (reducción de generación de desechos) mediante la disolución externa del metal usando ánodos inertes (como para el cincado sin cianuros), remplazar los ánodos solubles por ánodos de membrana con circuitos separados de corriente y control (estos ánodos son frágiles) y/o usar ánodos insolubles si es que es factible.

Las MTD para el reciclado de materiales, aplicables después de haber implementado medidas para reducir el consumo de materias primas y la generación de desechos sólidos, son las siguientes:

1. Identificar y separar las diferentes corrientes de aguas de desecho, ya sea desde el proceso o en la etapa de tratamiento para facilitar la recuperación y reúso,
2. Recuperar materiales y/o reciclarlos,
3. Reusar los materiales externamente cuando la calidad y cantidad lo permitan (por ejemplo la suspensión de hidróxido de aluminio de los tratamientos con este metal puede usarse para precipitar fosfatos en la planta de tratamiento de aguas municipales),
4. Recuperar materiales externamente como ácidos fosfóricos y crómicos, soluciones decapado etc.,
5. Recuperar metales con las MTD para tal caso.

Las MTD aplicables para la recuperación de metales concretamente, son las siguientes:

1. Recuperar metales de aguas de desecho mediante procesos electrolíticos, ya que pueden recuperar del 90 a l 95% de éstos. Los iones metálicos se reducen y se depositan en el cátodo de la celda, este material, se sustrae de la celda para luego ser refinado, reciclado o desechado. Esta técnica permite recuperar (teóricamente) cualquier metal (Ni, Zn, Sn, Cd, Au, Ag, Pt, Pd, Cu) excepto el cromo. Tampoco es efectiva para la recuperación de metales de aguas de desecho de tratamientos químicos por la presencia de agentes formadores de complejos, reductores y estabilizantes que no se encuentran en las aguas de desecho de baños o tratamientos electrolíticos,
2. Recuperación de metales por medio de resinas de intercambio iónico de metales, estas resinas intercambian un ion que poseen por uno en la solución, cuando la resina se agota, se incinera y de las cenizas se recuperan los metales. El rendimiento de la recuperación varia generalmente entre un 90 a 95%.

Emisiones al aire

Además de tener un proceso eficiente, bien controlado y bien operado, con un consumo óptimo de materias primas como ya se ha dicho, las MTD consideradas para reducir las emisiones al aire de las cubas de tratamiento son las siguientes:

1. Instalar sistemas de extracción de aire cuando las condiciones de trabajo representen un riesgo laboral (que también representa una emisión al medio ambiente) al trabajar con:
   - Soluciones ácidas,
   - Soluciones fuertemente alcalinas,
   - Soluciones cianuradas,
   - Soluciones de cromo, particularmente las de Cr^{+6} electrolítico o en caliente
   - Soluciones de níquel,

- Operaciones que generan polvos (pulido, bruñido de superficies).

2. Uso de aditivos que ayudan a disminuir las emisiones de nieblas y vapores. Al seleccionar los aditivos a usar, considerar que algunos son altamente tóxicos como el PFOS, pueden llegar por arrastre a baños posteriores (considerar el efecto en ellos), reducen la evaporación del agua (y la recuperación de arrastre),
3. El uso de esferas flotantes no se considera una MTD por los problemas e inconvenientes que presentan salvo en ciertos casos como en cubas de enjuague con agua desmineralizada en caliente (cuidar que no sean arrastradas con las piezas y que no tapen conductores, bombas etc.),
4. Cubrir con mantas o capotas las cubas de baños de proceso que emitan gases y vapores a la atmósfera mientras no trabajan o en el caso de tiempos de residencia largos. Si hay, preferir la recuperación de agua,
5. Si es necesario, instalar lavadores de gases con filtros de precipitación de gotas (por ejemplo para los baños con Cr^{+6}), lavadores con agua para retención de cianuros o álcalis en medio alcalino, lavadores de medio acido para la retención de NOx, SOx, Cl^- y F^-, filtros para aerosoles y nieblas, ciclones con sacos para pulidoras,
6. Para las etapas de lavado con solventes (COVs de tricloroetileno, cloruro de metileno, tolueno, xileno, benceno etc.), se pueden instalar filtros de carbón activado. Después de la vida útil del filtro, disponer el carbón usado como residuo peligroso.

Sustitución de materias primas e insumos

Una de las características más importantes de este sector, es el uso de ciertos insumos y materias primas que representan un riesgo mayor, ya sea por su manejo y/o por los efectos secundarios que generan (al medio ambiente generalmente). A continuación se enumeran varias posibles sustituciones de materias primas.

EDTA y agentes complejantes fuertes

El ácido etilendiaminotetraacético o EDTA es un agente quelante fuerte que acompleja a los metales pesados, dificultando la formación de precipitados en el tratamiento de aguas de desecho, se suele usar en baños de desengrasado y decapado y en algunos baños de proceso ya que alarga la vida del baño al secuestrar iones metálicos.

La MTD es sustituir el EDTA y otros quelantes fuertes (como el NTA y similares) por otros agentes más débiles y biodegradables como:

1. Derivados del ácido glucónico (como el gluconato de sodio),
2. Usar métodos alternativos en el proceso, como el uso de tartratos en el cobreado de circuitos impresos.

PFOS (sulfonato de perfluoroctano)

Se usa en soluciones de cromo hexavalente principalmente y en procesos alcalinos no cianurados, anodizado con cromo hexavalente y decapado ácido para reducir la generación y emisión de gases en los electrodos, también reduce la tensión superficial del líquido reduce significativamente el arrastre y la generación de nieblas y espumas.

Puesto que no hay sustitutos para esta sustancia, la MTD consiste en evitar que salga de la solución de lavado por ejemplo por ejemplo usar enjuagues en cascada para minimizar el arrastre.

Cianuros

Son materia prima básica para varios tipos de tratamiento y no hay sustitutos para todas sus aplicaciones aunque en años recientes han aparecido tratamientos alternativos a los que los usan como procesos de zincado y cobreado sin cianuros.

Cuando deban usarse, las MTD son la minimización del arrastre de líquido a las tinas de enjuague, la segregación de la corriente contaminada con ellos para tratarla por separado, la sustitución de soluciones de cincado electrolítico con cianuros por soluciones ácidas o alcalinas de cincado, igual para el cobreado, para el caso del latonado no hay soluciones alternas, para las soluciones de cadmiado se pueden usar en vez de cianuros soluciones con fluoroboratos, sulfatos o cloruros al menos para ciertas aplicaciones o sustituir el cadmiado por algún otro tratamiento o secuencia de ellos como el cinc ácido con pasivado posterior (la industria aeronáutica y militar siguen utilizando el cadmiando. Para el caso de recubrimientos con oro y plata no es posible sustituir los cianuros.

Cromo hexavalente

El uso de ácido crómico (o en algunos casos, ácido di crómico) tiene varias aplicaciones industriales importantes como el cromo decorativo, cromo duro, anodizado con ácido crómico y pasivados. Dada su alta toxicidad, esta forma del cromo tiene sobre sí muchas regulaciones locales e internacionales. La sustitución del cromo hexavalente por cormo trivalente no es siempre posible por cuestiones económicas y en algunos casos por cuestiones técnicas ya que este último no ofrece las propiedades que el primero sí.

Además de operar lo más eficiente posible el proceso para minimizar los consumos y generación de emisiones contaminantes, las opciones de que podrían considerarse para el cromo duro son las siguientes:

1. Níquel-tungsteno-boro, con características similares al cromado,
2. Níquel-tungsteno-silicio-carburo,
3. Estaño-níquel,
4. Níquel-hierro-cobalto,
5. Níquel-tungsteno-cobalto,

6. Estaño-cobalto,
7. Cobalto fosforoso,
8. Níquel químico,
9. Níquel-tungsteno,
10. Níquel-boro,
11. Níquel-compuesto de diamante,
12. Níquel fosforoso,
13. Níquel politetrafluoretileno.

Las técnicas anteriores no están plenamente desarrolladas por lo que no se tienen muchos detalles pero se consideran como candidatas a ser MTD. Otra gama de alternativas para formar el recubrimiento protector sin usar soluciones químicas o electrolíticas son:

1. HVOF (High velocity oxigenated fuel) por rociado térmico,
2. PDV (physical vapour deposition),
3. Spray de plantas de carburo de titanio,
4. CVD (Chemical Vacuum Deposition),
5. IVD (Ionic Vapour Deposition),
6. Recubrimientos aplicados por láser.

Solventes

El uso de solventes es una importante fuente de COVs y prácticamente no hay una alternativa igual de efectiva, sin embargo la MTD en principio es utilizar una pre limpieza mecánica (soplado con aire, con arena etc.) para reducir la necesidad de consumo de solventes o centrifugación de las piezas (siempre y cuando sea posible).

Si se tienen que usar solventes, las MTD existentes para reducir las emisiones de COVs y consumo de solventes son:

1. Instalar serpentines de refrigeración en las paredes interiores de la cuba, por encima del nivel de vapor de ésta,
2. Mantener cubierto el lugar de desengrase lo más posible, utilizar una cuba tapada con un sistema automático. Actualmente hay diseños de maquinas de desengrase que son muy efectivas,
3. Cuando se use rociado de solvente, mantener la boquilla por debajo del nivel de vapor,
4. Cuando las piezas se sumerjan en el solvente, extraerlas lentamente (reduce las perdidas por convección),
5. Permitir un escurrimiento adecuado de las piezas o cestas con ellas sobre la cuba de solvente,
6. Diseñar cubas que sean más altas que la nube de vapores por lo menos unos 20 a 30cm.

Otra opción aplicable es el cambio de ciertos solventes como los halogenados por otros menos tóxicos como aquellos con base en la acetona, alcohol etílico, éteres y

hidrofluoroeter aunque son inflamables y más caros. Su uso se considera una MTD solo si se cuenta con las máquinas adecuadas para usarlas, con anillos múltiples de refrigeración, cámara cerrada etc.

Otras opciones relativamente nuevas que podrían ser MTD (falta información) son: el uso de solventes orgánicos biodegradables es otra alternativa (como el p-cimeno, limoneno y otros) aunque su poder desengrasante es mucho menor, su aplicación se consideraría adecuada solo en casos especiales. El N-metil-2-pirolidona o NMP es adecuada como solo se combina con el equipo de ultrasonido, es moderadamente efectivo y de menor riesgo de inflamación y con mejor volatilidad. El metil siloxano o VMS de rápido secado y con buena capacidad de desengrase pero es combustible e inflamable, puede utilizarse y recuperarse en equipo diseñado para solventes orgánicos.

ÁREAS DE ALMACENAMIENTO INDUSTRIAL

Estos lugares, son de gran relevancia en prácticamente todas las industrias, ya que siempre es necesario almacenar materias primas, insumos, reactivos, producto intermedio y producto final. Cada industria maneja materiales diferentes en cantidades diferentes, por lo tanto, sus almacenes tienen características y necesidades diferentes por lo que se tienen diferentes. Las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) que se pueden aplican, en general, a estas instalaciones para evitar accidentes, manejar adecuadamente los materiales y evitar emisiones de contaminantes en el área son las siguientes.

Implementar sistemas de almacenamiento de líquidos que cuente con cámaras o recintos impermeables y con capacidad para contener al menos el volumen del tanque mayor. Además de poder contener y manejar las fugas de los tanques y sistemas de suministro.

El ácido sulfúrico y otras sustancias reactivas deben almacenarse en tanques de doble pared o en cámaras químicamente resistentes a sus efectos de la misma capacidad. La bodega debe de contar con sistemas de detección de fugas y alarmas. Si existe riesgo de infiltración de agua y la naturaleza de la sustancia guardada exige que ésta no se infiltre, la bodega debe de ser impermeabilizada adecuadamente.

Los puntos de suministro se deben incluir en la bodega o almacén en un área especialmente diseñada para manejar derrames. Los gases desplazados se deben capturar y devolver los gases al vehículo de suministro para reducir los COVs. El uso de sistemas de cierre automático es una alternativa que se debe estudiar en cada caso.

Los materiales incompatibles (como oxidantes y sustancias orgánicas) se deben separar y de ser necesario, usar gases inertes en las zonas de almacenamiento.

Los sistemas de control y tratamiento de emisiones deben de ser capaces de manejar efluentes que contengan los insumos y materias primas almacenadas y usadas en el proceso.

Los equipos de transporte de insumos como cintas transportadoras y ductos se deben de situar por arriba del nivel del suelo para que las fugas se puedan detectar rápidamente y atenderse con de forma efectiva. Si se usan tuberías o sistemas de conducción subterráneos, se debe de tener bien identificado por donde pasan y marcarse en las áreas y usar métodos de excavación seguros cuando sea necesario hacer estas operaciones.

Utilizar depósitos y recipientes bien diseñados, construidos y robustos para almacenar gases a presión con sistemas de control adecuados para evitar rupturas y fugas. Monitorear las concentraciones de gases en zonas confinadas y cerca de los tanques de almacenamiento para detectar situaciones de riesgo y actuar en consecuencia.

De ser necesario, implementar sistemas herméticos de suministro, almacenamiento (como los silos) y distribución de materiales particulados. El uso de naves o edificios completamente cerrados es una alternativa para no tener que usar filtros especiales.

Los sólidos que no son susceptibles de generar partículas suspendidas en el aire y que son insolubles, se pueden almacenar en áreas herméticas con sistemas de desagüe y captura de éstas.

Las virutas y otros materiales aceites se deben almacenar en lugares cubiertos para evitar que los aceites contaminen el agua de lluvia o de alguna otra fuente.

Planificar el transporte de materias primas para minimizar el transporte de polvo hacia adentro de las instalaciones de producción. El agua de lluvia que arrastre los polvos depositados de este tipo se debe de recolectar y tratar antes de desecharse, de ser posible reciclar esta agua.

Contar con sistemas de lavado de las ruedas y carrocería de los vehículos de transporte de materiales según las condiciones particulares del sitio. La planeación de campañas de limpieza de carreteras es otra opción a considerar.

Adoptar sistemas de control de inventarios y de inspección de las instalaciones de almacenamiento para prevenir derrames y detectar fugas.

Implementar sistemas de muestreo y análisis para determinar la calidad de la materia prima y determinar el método de proceso (de ser posible) o al menos ajustar el existente. Estos sistemas deben de tener el mismo estándar de calidad que los correspondientes al manejo y almacenamiento de materiales.

Las áreas de almacenamiento para sustancias de carácter químico reductor, como el carbón, coque, virutas de madera deben de vigilarse para evitar incendios causados por la ignición espontánea de estos materiales.

EQUIPOS DE COMBUSTIÓN (PARA GENERACIÓN DE CALOR, VAPOR Y/O ELECTRICIDAD)

Dentro de la industria en general, la fuente de energía más utilizada son los equipos de combustión[1], los cuales usan algún tipo de combustible para generar energía térmica y/o energía eléctrica para poner en función los equipos y maquinaria necesaria para hacer funcionar los procesos productivos. De forma general, las áreas de oportunidad de desempeño ambiental para esta parte de la industria son en general:

1. Eficiencia y optimización general de la unidad o planta de combustión,
2. Emisiones a la atmósfera,
3. Emisiones al agua,
4. Desechos sólidos.

Para mejorar disminuir las emisiones de todo tipo, utilizar menos combustibles y aprovechar mejor la energía, la MTD general es tomar todas las medidas necesarias para que el proceso sea eficiente y seguro, éstas medidas dependen del tipo de combustible usado (sólido, líquido o gaseoso), la tecnología utilizada y las particularidades de la instalación.

Para reducir las emisiones a la atmósfera, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Cambio de combustible, por otros con menos impurezas (azufre, metales pesados, etc.),
2. Si es posible, usar combustibles gaseosos como primera opción o líquidos si la anterior no es práctica o factible, en vez de combustibles sólidos
3. Modificaciones al proceso de combustión como el cambio de capacidad, de quemadores, a los interiores de los hornos, al sistema de aire y combustible (reciclo de gases de desecho, premezclado, molienda fina, gasificación, secado, uso de aditivos,
4. Uso de equipos de control de emisiones de partículas como precipitadores electrostáticos (secos, húmedos, de zona caliente, de zona fría), filtros de telas (de tipo interior-exterior y viceversa, con flujo de aire reversible, de pulso, de chorro, de distintos materiales como nomex, fibra de vidrio, teflón, rayón etc.) lavadores húmedos de tipo venturi, de lecho movible, combinados, entre otros,
5. Utilizar medidas primarias de desulfuración como absorbentes como CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ en el lecho fluidizado de combustión para combustibles sólidos,
6. Utilizar medidas secundarias de desulfuración como procesos regenerativos, húmedos (Wellman-Lord), secos (carbón activado), no regenerativos secos (inyección de absorbentes), semisecos (absorción mediante rociado-secado), húmedos (lavado con H_2O_2, álcalis, NH_3, NaOH, cal),

7. Para reducir la emisión de NOx las medidas primarias a aplicar son la reducción del exceso de aire, recirculación de gases de desecho, precalentamiento de aire reducido, instalar quemadores de bajos NOx, creación de zonas divididas de combustión (una con poco oxígeno y otra con exceso) inyección de combustible en etapas (requemado de combustible),
8. Para reducir la emisión de NOX, las medidas secundarias incluyen sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) y no selectiva (NSCR),
9. Para la reducción de emisiones de SOx y NOx al mismo tiempo existen alternativas como el uso de sistemas de absorción y regeneración (proceso con carbón activado, proceso NOXSO, proceso con CuO, proceso con ZnO, los dos últimos en desarrollo), procesos catalíticos gas/sólidos (SNOX, DESONOX, SNRB, FGC, CFC entre otros), irradiación de haz de electrones, inyección de álcalis, lavadores húmedos con aditivos especiales (Fe^{+2}, EDTA, fósforo amarillo para SOx, ClO_2, O_3 para NOx/SOx, NaClO para Hg aunque el costo puede ser un impedimento),
10. Las técnicas de remoción de SOx y de control de partículas también ayudan a disminuir la emisión de metales a la atmósfera,
11. Utilizar filtros de carbón o coque para eliminar metales pesados como Cd, Hg y Pb de los gases de salida. Adsorbentes con azufre impregnado para vapores de Hg, filtros de selenio para Hg,
12. La limpieza del carbón a quemar ayuda a minimizar mucho las emisiones de Hg (y de otros contaminantes como SOX, cenizas,
13. Un nivel bajo de emisiones de hidrocarburos y CO se logra mediante un control adecuado del proceso de combustión. (temperatura de flama, tiempo de residencia, tasa aire/combustible, variabilidad en la calidad del combustible, cargas parciales, malfuncionamiento del quemador entre otras),
14. Para reducir la emisión de halógenos (HCl, HF) los sistemas de reducción de emisiones de partículas, SOx y NOx también sirven,
15. Además de una unidad o planta adecuadamente instalada, operada e integrada energéticamente para optimizar el uso del combustible y aprovechar la energía generada. Para reducir las emisiones de CO_2 en los gases de cola actualmente existen varias opciones que todavía no se aplican en grandes sitios de combustión y que podrían ser MTD en algún tiempo, como técnicas de absorción, criogénicas, separación por medio de membranas, técnica de Carnot, disposición de CO_2 subterránea o en el océano (captura, enriquecimiento, compresión, inyección o licuefacción etc.).

Para reducir las emisiones de contaminantes en descargas de agua, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Buen diseño de sistemas de drenaje, mediante gravedad tanto como sea posible,
2. Separar las corrientes de agua a tratar (agua de las unidades de desulfuración de los gases de desecho y otros sistemas húmedos de control de emisiones, de los circuitos de enfriamiento, efluentes de regeneración plantas de desmineralización, descargas de generadores de vapor de tambor, del ciclo de vapor-agua de manejo de cenizas y escorias, efluentes de limpieza y de conservación de calentadores, efluentes aceitosos de la eliminación de agua de

combustóleos, área de transformadores, turbinas), agua de lluvia, de contraincendios colectada y agua de servicios sanitarios,
3. Implementar la combinación de técnicas como filtración, corrección y/o neutralización de pH, coagulación/floculación/precipitación, sedimentación/filtración/flotación, separación de agua/aceite, tratamientos biológicos que mejor responda a las características de los efluentes generados, también tomar en cuenta las necesidades del resto del proceso en el diseño (aunque muchas veces se pueden instalar PTAR diferentes para lidiar con corrientes muy cargadas o difíciles de tratar como las que pueden generarse en la industria química). El uso de un contratista externo para estas aguas es una opción siempre y cuando se haga adecuadamente,
4. Reutilizar y reciclar la mayor cantidad de agua posible para minimizar el consumo de este insumo, atendiendo a la calidad necesaria para cada etapa.

Para reducir la generación de desechos sólidos y manejarlos adecuadamente, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Algunos sólidos generados en la instalación (como materia orgánica colectada en la toma de agua de enfriamiento) puede usarse como combustible o se puede hacer composta para mejorar la calidad del suelo,
2. Los lodos de las unidades de desulfuración de gases de desecho posiblemente se puedan reutilizar como agentes en dicha unidad por su contenido en calcio o usarse en plantas de carbón para mejorar el comportamiento de las cenizas fundidas. Por el contenido de yeso en estos lodos, se pueden utilizar en la fabricación de cemento, siempre que no afecten su calidad. Los lodos que no sean adecuados para estos usos se desechan en vertedero,
3. Los lodos de tratamiento de aguas crudas, se pueden descarbonizar y usar para aplicaciones en donde el carbonato de calcio es útil (manejo de cenizas, desulfurar gases, fertilizantes),
4. Otros residuos de la desulfuración como el yeso y los sulfatos de amonio se pueden utilizar como ingredientes de fertilizantes, preferentemente como aditivos puntuales en donde son necesitados (no esparcir en forma no controlada). También se puede generar ácido sulfúrico o azufre. Otro uso es como relleno en minas. (valorar la presencia de metales pesados y otras impurezas para los usos posibles mencionados o algún otro que sea factible),
5. Los residuos de la remoción de cenizas de los gases de desecho y escorias de los fondos húmedos y secos de los hornos pueden usarse en la industria de minerales (cemento, concreto, construcción de caminos, mortero, ladrillos, bloques, pavimentado entre otros),
6. Las cenizas de lignito se usan como estabilizador libre de lixiviados mezclado con aguas de desecho para unidades de desulfuración, en operaciones de recuperación y recubrimiento de superficies y en la manufactura de cemento (con cierta calidad), algunas plantas de combustión de lecho fluidizado la utilizan también.

La presencia de elementos radioactivos en minerales de carbón, es un asunto que puede impactar de manera negativa a la salud de los trabajadores más que al medio

ambiente en general. En la actualidad, la conciencia de este hecho ha llevado a múltiples esfuerzos de las compañías que lo explotan para detectar la presencia de estos elementos incluso antes de la fase de explotación y a implementar medidas para proteger a los trabajadores y separarlos lo más posible para evitar que lleguen al equipo de combustión.

Nota 1: En estos equipos los gases de combustión no se ponen en contacto con los materiales del proceso y sus emisiones dependen principalmente del combustible utilizado (como calentadores, secadores indirectos, generadores de vapor, calderas, algunos tipos de hornos entre otros).

INCINERACIÓN DE RESIDUOS

El tratamiento de desechos sólidos y residuos peligrosos mediante la incineración o gasificación o pirolisis combinada con incineración (combustión) son las técnicas más utilizadas en la industria en general para lidiar con el problema ambiental que representan éstos, por lo que el funcionamiento adecuado de estas unidades asegura la destrucción de estos materiales, minimiza la generación de emisiones contaminantes (sobre todo a la atmósfera) y conlleva a la recuperación de energía en algunos casos. Algunas instalaciones industriales y civiles cuentan con sistemas de incineración de sus propios residuos. De forma general, las áreas de oportunidad de desempeño ambiental de estas unidades son las siguientes:

1. Eficiencia y desempeño en la destrucción de los materiales que integran los desechos y/o residuos a tratar,
2. Recuperación de energía (varía en cada caso, no siempre es posible),
3. Emisiones a la atmósfera.

Para mejorar en las áreas de oportunidad anteriores, las MTD de aplicación general son las siguientes:

Para el diseño e instalación de unidades de incineración de residuos, la MTD es tomar en cuenta los factores que, entre otros y de forma general los siguientes:

1. Circunstancias ambientales locales, disponibilidad de recursos y contexto que influye en el nivel de desempeño ambiental de la planta y de la unidad de incineración,
2. Naturaleza del desecho que se va a tratar (incinerar) y el impacto de la gestión e infraestructura para manejar del desecho sobre éste,
3. El costo y posibilidad técnica para implementar una técnica particular con relación a las ventajas que puede aportar. También es muy importante considerar las instalaciones existentes,
4. Disponibilidad, grado de utilización y precio de las opciones de recuperación/disposición de los residuos producidos en la instalación,
5. Disponibilidad de mercado y precio para la energía recuperada,

6. Factores económicos, de mercado, legales y políticos que pueden influir en bonos, subsidios (o multas o impuestos) por el uso de ciertas opciones tecnológicas.

Para el diseño y operación general de la unidad de incineración:

1. Tomar en cuenta en el diseño las características del desecho a tratar
2. Mantener las instalaciones en buen estado y en las condiciones óptimas de operación,
3. Establecer y mantener controles de calidad sobre el ingreso de los desechos, según los tipos de desechos a incinerar,
4. Identificar las limitaciones de la instalación, así como los riesgos asociados en la instalación, comunicación con los generadores de los desechos para trabajar juntos en la reducción general del impacto ambiental,
5. Muestrear continuamente los desechos para determinar sus condiciones y actuar en consecuencia,
6. Detectores para materiales radioactivos.

Almacenar los desechos según la evaluación de riesgo y sus propiedades de tal forma que se minimicen los riesgos asociados. El uso de áreas selladas con superficies resistentes y adecuadas y con drenajes separados y controlados generalmente es una excelente técnica.

Utilizar técnicas y procedimientos para restringir y manejar los desechos en forma y tiempo adecuados para minimizar el riesgo de emisiones al guardar residuos que puedan descomponerse. Evitar que los volúmenes almacenados sean muy grandes para el almacén. Mantener contacto con los proveedores de desechos al respecto.

Minimizar la liberación de olores y otras emisiones fugitivas de áreas de almacenamiento de residuos (tanques, bunkers, no contenedores pequeños) mediante el uso de extractores que lleven el aire con olores al sistema de combustión. Si no es posible (o suficiente) tomar medidas específicas para eliminar olores y otras emisiones fugitivas.

Segregación de almacenamiento de desechos según la evaluación de seguridad y sus propiedades físicas y químicas. Etiquetar adecuadamente los contenedores y áreas para identificarlas rápidamente.

Desarrollar un plan de prevención, detección y control de riesgos de incendio para áreas de almacenamiento, de carga de hornos, sistemas de control eléctrico, casas de filtros de bolsas y de lecho fijo. Las tecnologías que se pueden usar son sistemas de detección automática de fuego y alarmas y sistemas automáticos y/o manuales de intervención y control de fuego, según la evaluación de riesgo.

Procurar que el pre tratamiento de los desechos (mezclado por lo regular) sea el adecuado según el diseño del sistema de combustión para lograr un proceso controlado y minimizar la emisión de contaminantes.

En la medida de lo posible, recuperar metales ferrosos y no ferrosos para reciclarlos, ya sea después de la incineración de las cenizas de fondo, donde se muelen o trituran los desechos o antes de la incineración (después de la molienda).

Monitorear visualmente mediante monitores, circuitos cerrados de televisión o directamente las áreas de carga y de almacenamiento de residuos. Evitar la entrada no controlada de aire a la cámara de combustión por vía de la carga o alguna otra.

Utilizar el modelado (matemático) de flujo de aire para optimizar la geometría del calentador u horno para mejorar la combustión, para optimizar la inyección de aire de combustión y si se usan sistemas de control de emisiones (como el SCR o el SNCR) para mejorar la inyección de reactivos.

Para reducir las emisiones en general, adoptar regímenes y procedimientos para minimizar lo más posible los paros y arranques no planeados.

Implementar un sistema de control para monitorear y mantener en un intervalo de valores adecuados a los criterios claves de combustión previamente definidos en la filosofía de operación. Las técnicas para el control de la combustión que se pueden incluir son el uso de cámaras infrarrojas, ultrasonido y/o control diferenciado de temperatura.

Optimizar el control de la combustión y condiciones de operación mediante el control del aire (oxigeno) de combustión, distribución y temperatura, incluyendo el gas y la mezcla oxidante, el control de la temperatura de combustión y la distribución de ésta y el control del tiempo de residencia. Para hacerlo se puede recurrir a la optimización de la estequiometria del aire usado, optimización de la distribución del aire, inyección de aire secundario, optimizar el tiempo, temperatura y turbulencia de gases en la cámara de combustión. Diseño que permita el incremento de la turbulencia en la cámara secundaria de combustión. No operar en condiciones muy por arriba de las necesarias para lograr la destrucción de los contaminantes presentes.

Precalentar el aire de combustión para desechos con bajo poder calorífico usando energía recuperada de la instalación de tal forma que se haga eficiente la combustión. Esta técnica no se aplica en incineradores de residuos peligrosos.

Utilizar quemadores auxiliares para el arranque y paro y para mantenimiento de las temperaturas operacionales requeridas según el desecho que se está destruyendo en todo momento cuando el desecho sin quemar está en la cámara de combustión.

Implementar los medios adecuados para retener el calor en el horno y para poderlo recuperar (usar paredes de agua y/o aislamiento térmico en hornos, cámaras de combustión etc. cuando las condiciones particulares lo permitan).

Las dimensiones del horno y cámaras secundarias de combustión deben de proveer un tiempo de residencia y mezclado adecuado de gases para minimizar la producción de CO y COVs.

Si se tienen instalaciones de gasificación o pirólisis, se debe de evitar la generación de desechos mediante la combinación de estas tecnológicas con una etapa subsecuente de combustión con sistemas de recuperación de energía y tratamiento de gases de desecho para lograr niveles de emisión asociadas a las MTD y recuperar las sustancias que no se quemaron (gaseosas, liquidas y/o sólidas).

Para evitar problemas de operación causadas por cenizas volantes incrustantes de alta temperatura, utilizar un calentador diseñado para permitir que la temperatura de los gases disminuya lo suficiente antes entrar al intercambio por convección de calor. La temperatura a partir de la cual la incrustación es significativa, depende del tipo de desecho y del calentador. Por lo regular para los desechos sólidos municipales es de 600 a 750ºC, más bajo para residuos peligrosos y mayor para lodos de tratamiento de aguas.

Optimizar el consumo de energía y la recuperación de ésta tomando en cuenta la factibilidad técnica y económica (tomar en cuenta la alta corrosividad de los gases de desecho generados al tratar desechos, como los clorados), así como el uso y precio de la energía recuperada. Algunas técnicas que se pueden considerar para ello son:

1. Reducir el exceso de aire usado, mejorar la distribución del aire,
2. Reciclar los gases de desecho para reemplazar parte del aire secundario,
3. Usar aire enriquecido con O_2, disminuir el contenido de N_2,
4. Disminuir la temperatura de los gases de salida mediante condensación,
5. Incrementar la combustión del residuo mediante agitación, incremento tiempos, de retención en la cámara de combustión para permitir al carbón no quemado entrar en la fase de gases y reaccionar,
6. Recuperar energía de los gases de desecho para producir vapor, energía eléctrica y hacerlo de forma optima.

La eficiencia de conversión térmica para desechos sólidos municipales asociada a las MTD debe de ser de al menos 80%, si son pretratados debe de ser entre el 80 y el 90%, para residuos peligrosos que generan problemas de corrosión entre el 60 y 70%, para procesos de pirolisis y gasificación combinados con combustión, el intervalo es entre el 60 a 90%.

Para el control de emisiones, después de aplicar medidas de minimización de generación son las tradicionales como filtros de tela, lavadores húmedos (alcalinos).

Para reducir las emisiones a la atmósfera, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Uso de equipos de control de emisiones de partículas como precipitadores electrostáticos (secos, húmedos, de zona caliente, de zona fría), filtros de telas

(de tipo interior-exterior y viceversa, con flujo de aire reversible, de pulso, de chorro, de distintos materiales como nomex, fibra de vidrio, teflón, rayón etc.) lavadores húmedos de tipo venturi, de lecho movible, combinados, entre otros,
2. Utilizar medidas de desulfuración como procesos regenerativos, húmedos (Wellman-Lord), secos (carbón activado), no regenerativos secos (inyección de absorbentes), semisecos (absorción mediante rociado-secado), húmedos (lavado con H_2O_2, álcalis, NH_3, NaOH, cal),
3. Para reducir la emisión de NOX, las medidas de control incluyen sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) y no selectiva (NSCR),
4. Para la reducción de emisiones de SOx y NOx al mismo tiempo existen alternativas como el uso de sistemas de absorción y regeneración (proceso con carbón activado, proceso NOXSO, proceso con CuO, proceso con ZnO, los dos últimos en desarrollo), procesos catalíticos gas/sólidos (SNOX, DESONOX, SNRB, FGC, CFC entre otros), irradiación de haz de electrones, inyección de álcalis, lavadores húmedos con aditivos especiales (Fe^{+2}, EDTA, fósforo amarillo para SOx, ClO_2, O_3 para NOx/SOx, NaClO para Hg aunque el costo puede ser un impedimento),
5. Las técnicas de remoción de SOx, NOx y de control de partículas también ayudan a disminuir la emisión de metales a la atmósfera,
6. Utilizar filtros de carbón o coque para eliminar metales pesados como Cd, Hg y Pb de los gases de salida. Adsorbentes con azufre impregnado para vapores de Hg, filtros de selenio para Hg,
7. Para reducir la emisión de halógenos (HCl, HF) los sistemas de reducción de emisiones de partículas, SOx y NOx también sirven.

Para el caso de la incineración de desechos sólidos municipales, las MTD adicionales a las más generales son:

1. Almacenar todo el desecho (con la excepción de aquellos que sean separados por alguna razón particular, como bajo potencial de contaminación) en superficies selladas con drenaje interno y en edificios con paredes,
2. Cuando se almacenen los desechos a incinerar, se debe de evitar problemas de lixiviados, olor, plagas, incendio, descomposición,
3. Para precalentar el desecho y mejorar la homogeneidad y propiedades de combustión se debe de mezclar previamente en el bunker y de ser posible, usar maquinaria de trituración. (diferentes diseños de hornos requieren condiciones diferentes de mezclado, precalentado y tamaño de partícula),
4. Utilizar el sistema de enfriamiento adecuado para el tipo de a quemar (poder calorífico),
5. Maximizar la recuperación de energía procurando al menos generar 1.9MWh/ton de desechos quemados (basándose en un poder calorífico neto de 2.9MWh/ton de desechos),
6. Si no es posible llegar al nivel de eficiencia anterior, al menos recuperar la energía suficiente para equilibrar el consumo interno, basándose en un poder calorífico neto de 2.9MWh/ton de desechos,

7. Mantener el consumo de energía eléctrica de la instalación (sin incluir el pre tratamiento o tratamiento de residuos) por debajo de 0.15MWh/ton, basándose en un poder calorífico neto de 2.9MWh/ton de desechos.

Para el caso de la incineración de residuos peligrosos, además de la determinación y evaluación de riesgo y las correspondientes medidas de seguridad necesarias para cada caso y las MTD más generales, aplicables prácticamente a todo tipo de instalaciones de este tipo, las MTD adicionales son:

1. Determinar el poder calorífico del residuo,
2. El “flashpoint”,
3. BPC,
4. Halógenos (Cl, Br, F) y azufre,
5. Metales pesados,
6. Compatibilidad y reactividad,
7. Radioactividad.

El conocimiento del proceso que lo generó u origen del residuo muchas veces ayuda para determinar sus características que de otra forma es difícil determinar.

El mezclado y pre tratamiento del residuo para mejorar su homogeneidad y propiedades de combustión hasta un nivel adecuado, debe de hacerse tomando en cuenta los aspectos de seguridad en cada caso.

Utilizar un sistema ecualizador de alimentación para residuos peligrosos sólidos para ayudar a tener un proceso estable, más eficiente y reducir en cierto grado la generación de emisiones contaminantes. La inyección directa de residuos peligrosos líquidos y gaseosos para aquellos que requieren de un menor tiempo de exposición y/o liberación para evitar riesgos de emisiones u olores.

El uso de cámaras de combustión diseñadas para contener, agitar y transportar los residuos como hornos rotatorios (kilns) con o sin agua de enfriamiento. El uso de agua de enfriamiento para kilns rotatorios puede ser favorable en los casos en los que el poder calorífico inferior de la carga es alto (15 a 17GJ/ton) o se manejan altas temperaturas (mayores a 1100ºC) necesarias para la destrucción de ciertos compuestos.

Reducir la demanda de energía de la unidad (sin contar el pre tratamiento o tratamiento de residuos) a un nivel entre 0.3 y 0.5MWh/ton de residuos procesados. Las instalaciones pequeñas por lo general se encuentran en la parte superior del intervalo.

Utilizar las medidas de control de emisiones de acuerdo al caso, como las citadas anteriormente o aquellas que sean iguales o mejores en efectividad.

ANEXO IV

REGULACIONES Y NORMAS APLICABLES

Como se ha podido observar. El sector químico es sumamente diverso en muchos sentidos (procesos productivos, importancia económica, impacto ambiental etc.), sin embargo, en México, las normas existentes para regularlo son pocas. En el recuadro siguiente se muestra el nombre de las normas, el campo de aplicación, los parámetros normados y las observaciones pertinentes de las normas que regulan la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Recuadro 196. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector químico para emisiones de contaminantes a la atmósfera

Norma	Campo de aplicación	Parámetros normados	Unidad	Observaciones
NOM-085-SEMARNAT-2011	Fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles	Partículas (PST)	mg/m^3	- Los LMP se establecen de acuerdo con la zona geográfica, la capacidad térmica y el tipo de combustible - La medición y análisis de las emisiones se realiza con la frecuencia y método indicado en la Tabla 6 de la norma - A 25°C, 760 mm de Hg, corregidos al 5% O_2 y base seca cuando se refieren en concentraciones
		Bióxido de azufre (SO_2)	ppm_V	
		Óxidos de nitrógeno (NO_x)		
		Monóxido de carbono (CO)	ppm_v	
		Densidad de humo	Número de mancha u opacidad	
NOM-043-SEMARNAT-1993	Emisión de partículas de fuentes fijas	Partículas	mg/m^3	- El LMP se define en función del flujo de gases y de la zona del país
NOM-039-SEMARNAT-1993	Producción de ácido sulfúrico	SO_2, neblinas de SO_3 y H_2SO_4	kg de SO_2 por ton de H_2SO_4. Kg de niebla por kg de H_2SO_4	Para SO_2 -Tablas 1 y 2 para plantas existentes en zonas criticas y no criticas. -Tabla 3 para plantas nuevas Para neblinas de SO_3 y H_2SO_4 1kg de emisión por cada 1,000kg de producto (H_2SO_4 al 100%) máximo.
NOM-046-SEMARNAT-1993	Producción de ADBS	SO_2, neblinas de SO_3 y H_2SO_4	g de SO_2 por kg de ADBS. g de niebla por kg de ADBS	Emisiones para plantas existentes y para plantas nuevas. ADBS= Ácido dodecil bencensulfónico

En cuando a las emisiones al agua, el siguiente recuadro resume las normas aplicables al sector químico (y a todos los demás). Éstas se basan en el destino de la descarga y no en los contaminantes particulares presentes en ellas. El siguiente recuadro presenta las tres normas que aplican a estas descargas con: el nombre de la norma, el campo de aplicación, los parámetros normados y algunas observaciones pertinentes.

Recuadro 197. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector químico para emisiones de contaminantes al agua

Norma	Campo de aplicación	Parámetro normado	Unidad	Observaciones
NOM-001-SEMARNAT-1996	Descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales	Temperatura	°C	-La frecuencia de muestreo depende de las horas/día que opera el proceso -El rango permisible de pH es de 5 a 10 unidades -Los LMP para contaminantes básicos, metales pesados y cianuros dependen del cuerpo receptor y del uso -Para descargas no municipales, las fechas límite de cumplimiento de la norma, la presentación del programa para el control de la calidad de sus descargas y la periodicidad de análisis y reportes dependen de la carga contaminante expresada como DBO_5 o SST -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Potencial hidrógeno	pH	
		Grasas y aceites	mg/L	
		Materia flotante		
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Nitrógeno total		
		Fósforo total		
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros totales	mg/L	
		Metales pesados*		
NOM-002-SEMARNAT-1996	Descargas de aguas residuales al alcantarillado	Temperatura	°C	- El rango permisible de pH es de 5.5 a 10 unidades y de temperatura 40°C -La frecuencia de muestreo depende de las horas/día del proceso -La autoridad competente podrá fijar condiciones particulares de descarga -Las fechas límite de cumplimiento de la norma dependen de la población -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Potencial hidrógeno	pH	
		Grasas y aceites	mg/L	
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Cianuro total		
		Metales pesados*		
NOM-003-SEMARNAT-1997	Aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público	Grasas y aceites	mg/L	-El LMP de los contaminantes patógenos y parasitarios, así como de los contaminantes básicos, con excepción de la materia flotante que debe estar ausente, dependen del tipo de reúso -Los LMP para metales pesados y cianuros corresponden a los establecidos para embalses naturales y artificiales con uso en riego agrícola (Tabla 3 de la NOM-001-SEMARNAT-1996) -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Materia flotante	mg/L	
		DBO_5	mg/L	
		S. suspendidos totales	mg/L	
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros	mg/L	
		Metales pesados*		

***** Metales pesados: Arsénico, cadmio, cobre, cromo (sólo hexavalente en la NOM-002), mercurio, níquel, plomo y zinc

En México, el organismo regulador, puede establecer para cada caso, los contaminantes o parámetros a monitorear, así como sus LMP para cada empresa o planta a pesar de los listados en las 3 normas anteriores.

El organismo regulador en caso de descargas en aguas y bienes nacionales es la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y para la transferencia al alcantarillado pueden ser organismos estatales o municipales. Los detalles de cómo se hace el llenado de cada reporte solicitado (excepto por el presente) se tratan en otros documentos emitidos por la SEMARNAT y autoridades locales.

ANEXO V

CONVERSIONES DE UNIDADES

En los siguientes recuadros se presentan equivalencias de las unidades que aparecen en la Cédula de Operación Anual.

Recuadro 198. Equivalencia de unidades de masa que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Gramo	Miligramo	Kilogramo	Tonelada[2]	Libra
Gramo[1] (g)	1	1 000	0.001	10^{-6}	0.0022
Miligramo (mg)	0.001	1	10^{-6}	10^{-9}	0.0000022
Kilogramo (Kg)	1 000	1 000 000	1	0.001	2.2046
Tonelada[2] (ton)	1 000 000	1 000 000 000	1 000	1	2204.621
Libra (lb)	453.5927	453592	0.4536	0.000454	1

1) Otros múltiplos del gramo: Gigagramo = 10^9 g; Teragramo = 10^{12} g

2) Tonelada métrica

Recuadro 199. Equivalencia de unidades de volumen que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Litro	Metro cúbico	Pies cúbicos*	Galón*	Barril*
Litro (L)	1	0.001	0.0353	0.2642	0.0061
Metro cúbico (m^3)	1000	1	35.3147	264.1722	6.2898
Pies cúbicos* (ft^3)	28.3168	0.2830	1	7.4805	0.1781
Galón* (gal)	3.7854	0.0038	0.1337	1	0.0238
Barril* (brr)	158.9872	0.1590	5.6146	42	1

* Medidas de acuerdo al USCS (por sus siglas en ingles, *United States Customary System Units*)

Múltiplos:

Decámetro cúbico: $dam^3 = 10^3\ m^3$

Kilometro cúbico: $km^3 = 10^9\ m^3$

Miles de metros cúbicos: $Mm^3 = 10^3\ m^3$

Millones de metros cúbicos: $MMm^3 = 10^9\ m^3$

Miles de pies cúbicos (MPC) $= 10^3\ f^3$

Millones de pies cúbicos (MMPC) $= 10^6\ ft^3$

Miles de barriles (MB) $= 10^3$ brr

Millones de barriles (MMB) $= 10^6$ brr

Recuadro 200. Equivalencia de unidades de energía que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente			
	Joule	Mega joule	Kilowatt-hora	Megawatt-hora
Joule (J)	1	0.000001	$2.7778X10^{-7}$	$2.7778X10^{-10}$
Mega joule (MJ)	1 000 000	1	0.2778	0.0002778
Kilowatt-hora (KWh)	3 600 000	3.6	1	0.001
Megawatt-hora (MWh)	3 600	0.0036	1 000	1

Recuadro 201. Equivalencia de unidades de potencia que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente		
	Watt	Kilowatt	Megawatt
Watt (W)	1	0.001	0.000001
Kilowatt (KW)	1 000	1	0.001
Megawatt (MW)	1 000 000	1 000	1

Recuadro 202. Equivalencias de unidades utilizadas en la NOM-085-SEMARNAT 2011

Unidad o parámetro		=
MJ	Megajoule	10^6 J
GJ	Gigajoule	1 000 MJ
MJ	Megajoule	239 kcal
MJ	Megajoule	0,277 kWh
cal	Caloría	4,187 J
kWh	kilowatt hora	3,6 MJ
MJ/h	Megajoule/hora	948,4127 Btu
Btu	Unidad Térmica Británica	0,252 kcal
CC	Caballo caldera	35,3 MJ/h
CC	Caballo caldera	9,8055 kWh
Atm	Atmósfera (760 mmHg)	101 325 pascal (Pa)
lb/MBtu	libra por millón de Btu	429 g/GJ
1 ppm	de SO_2 (bióxido de azufre, a 25°C y 1 Atm)	2,62 mg/m^3
1 ppm	de NO_X (óxidos de nitrógeno, a 25°C y 1 Atm)	1,88 mg/m^3
1 ppm	de CO (monóxido de carbono, a 25°C y 1 Atm)	1,14 mg/m^3

ANEXO VI

MODELO SUGERIDO DE BITÁCORA DE RESIDUOS PELIGROSOS

El trámite de *Bitácoras de generación de residuos peligrosos* (SEMARNAT-07-027-A), es un trámite de conservación, es decir, aunque no se presenta en la SEMARNAT, el interesado debe de conservar la información en su poder conforme lo establece el artículo 75 del Reglamento de la LGPGIR. A continuación se presenta un ejemplo de bitácora, conforme lo establece el artículo 71 del Reglamento de la LGPGIR. El presente modelo es únicamente ilustrativo y no restrictivo.

Recuadro 203. Campos de la bitácora sugerida para residuos peligrosos

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

SUBSECRETARÍA DE GESTIÓN PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL

DIRECCIÓN GENERAL DE GESTIÓN INTEGRAL DE MATERIALES Y ACTIVIDADES RIESGOSAS

BITÁCORAS DE RESIDUOS PELIGROSOS

Generación												Almacena-miento temporal		Manejo		
Nombre del residuo peligroso	Cantidad generada (Ton)	Características de peligrosidad del residuo-Código de peligrosidad de los residuos (CPR)									Área o proceso de generación	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Fase de manejo siguiente a la salida del almacén	Prestador de servicio	
		C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M				Nombre, denominación o razón social	Número de autorización
Total		Nombre del responsable técnico de la bitácora														

Se debe considerar que la bitácora puede ser un documento manuscrito (siempre que la información sea legible) o electrónico. Además, la información contenida en la bitácora debe ser fidedigna y se asentará para cada entrada y salida del almacén temporal dentro del periodo comprendido de enero a diciembre de cada año.

ANEXO VII

LISTADO DE SUSTANCIAS SUJETAS A REPORTE DE COMPETENCIA FEDERAL PARA EL REGISTRO DE EMISIONES Y TRANSFERENCIA DE CONTAMINANTES SEGÚN LA NOM-165 SEMARNAT 2013

#	Sustancia	No. CAS	Fabricación, proceso o uso (kg/año)	Emisión (kg/año)	Nueva
1	1,1,2,2-tetracloroetano	79-34-5	5,000	500	
2	1,1,2-tricloroetano	79-00-5	5,000	1,000	
3	1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b)	1717-00-6	5,000	1,000	
4	1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio	4685-14-7	2,500	100	SI
5	1,1-metileno bis(4-isocianato de ciclohexano)	5124-30-1	5,000	100	SI
6	1,2,4-triclorobenceno	120-82-1	5,000	1,000	
7	1,2,5,6,9,10-hexabromociclodecano	3194-55-6	5,000	1,000	SI
8	1,2-diclorobenceno	95-50-1	5,000	1,000	
9	1,2-dicloroetano	107-06-2	5,000	1,000	
10	1,2-dicloropropano	78-87-5	5,000	1,000	SI
11	1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HCFC-225b)	507-55-1	2,500	1,000	
12	1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína	118-52-5	5,000	500	SI
13	1,4-diclorobenceno	106-46-7	5,000	500	
14	1-cloro-1,1-difluoretano (HCFC-142b)	75-68-3	5,000	1,000	
15	2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato	15646-96-5	5,000	100	SI
16	2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123)	306-83-2	5,000	1,000	
17	2,3,3-trimetil-3H-indol	1640-39-7	5,000	1,000	SI
18	2,3,4,6-tetraclorofenol	58-90-2	5,000	1,000	
19	2,4,4-trimetilhexametileno diisocianato	16938-22-0	5,000	100	SI
20	2,4,5-triclorofenol	95-95-4	2,500	1,000	
21	2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina	108-77-0	5,000	500	SI
22	2,4,6-triclorofenol	88-06-2	2,500	1,000	
23	2,4-dinitrotolueno	121-14-2	5,000	100	
24	2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124)	2837-89-0	5,000	1,000	
25	2-etoxietanol (Éter monoetílico del etilenglicol)	110-80-5	2,500	100	
26	2-fluoroacetamida	640-19-7	5,000	500	SI
27	2-nitropropano	79-46-9	2,500	100	
28	3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HCFC-225ca)	422-56-0	2,500	1,000	
29	4,4'metileno-bis (2-cloroanilina) (MBOCA)	101-14-4	2,500	500	SI

30	4,6-dinitro-o-cresol	534-52-1	2,500	100	
31	4-alilveratrol	93-15-2	5,000	500	SI
32	4-amino difenilo	92-67-1	2,500	500	
33	4-dimetilaminoazobenceno	60-11-7	5,000	500	SI
34	4-nitrodifenilo	92-93-3	2,500	500	
35	Acenafteno	83-32-9	5,000	1,000	SI
36	Acetaldehído	75-07-0	2,500	100	
37	Acetato de vinilo	108-05-4	5,000	500	SI
38	Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético	94-74-6	2,500	500	SI
39	Ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2, 4-D)	94-75-7	2,500	100	
40	Ácido dicloroacético	79-43-6	5,000	1,000	SI
41	Ácido sulfhídrico	7783-06-4	2,500	500	
42	Ácido sulfónico de perfluorooctano y sus sales	1763-23-1	5	10	SI
43	Acrilamida	79-06-1	2,500	100	
44	Acrilonitrilo	107-13-1	2,500	100	
45	Acroleina	107-02-8	2,500	100	
46	Aldrin	309-00-2	5	10	
47	Alfa endosulfan	959-98-8	5,000	1,000	SI
48	Anilina	62-53-3	2,500	500	
49	Antimonio trióxido	1309-64-4	5,000	500	SI
50	Arsénico	7440-38-2	5	1	
51	Asbesto y sus formas	1332-21-4	5	1	
52	Azida de sodio	26628-22-8	2,500	500	SI
53	Benceno	71-43-2	2,500	500	
54	Bencidina	92-87-5	2,500	100	
55	Bensulida	741-58-2	5,000	500	SI
56	Benzo(a)antraceno	56-55-3	50	5	SI
57	Benzo(a)pireno	50-32-8	50	5	SI
58	Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	50	5	SI
59	Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	50	5	SI
60	Berilio	7440-41-7	2,500	1,000	SI
61	Beta endosulfan	33213-65-9	5,000	1,000	SI
62	Beta-naftilamina	91-59-8	50	100	
63	Bifenilo	92-52-4	2,500	500	
64	Bifenilos policlorados	1336-36-3	5	0	
65	Bifentrina	82657-04-3	2,500	100	SI
66	Bióxido de carbono	124-38-9		100,000	
67	Bióxido de nitrógeno	10102-44-0		100,000	

68	Bromoclorometano	74-97-5	5,000	1,000	SI
69	Bromoformo	75-25-2	2,500	500	
70	Bromoxynil	1689-84-5	5,000	1,000	SI
71	Bromuro de metilo	74-83-9	5,000	1,000	
72	Butadieno	106-99-0	2,500	100	
73	Cadmio	7440-43-9	5	1	
74	Carbofenotion	786-19-6	2,500	100	SI
75	Cialotrin	68085-85-8	2,500	500	SI
76	Cianuro de hidrógeno	74-90-8	2,500	100	SI
77	Cianuros inorgánicos/orgánicos	57-12-5	2,500	100	
78	Clordano	57-74-9	5	10	
79	Clorhexidina	55-56-1	2,500	100	SI
80	Cloroacetato de etilo	105-39-5	5,000	1,000	SI
81	Clorobenceno (mono clorobenceno)	108-90-7	5,000	1,000	
82	Clorodifluorometano (HCFC-22)	75-45-6	5,000	1,000	
83	Clorofacinona	3691-35-8	5,000	1,000	SI
84	Cloroformo	67-66-3	5,000	100	
85	Clorometano	74-87-3	5,000	1,000	
86	Clorotalonil	1897-45-6	2,500	100	SI
87	Clorpirifos	2921-88-2	2,500	100	SI
88	Cloruro de metileno	75-09-2	5,000	500	
89	Cloruro de talio	7791-12-0	2,500	500	SI
90	Cloruro de vinilo	75-01-4	2,500	100	
91	Compuestos de arsénico	C/As	5	1	
92	Compuestos de cadmio	C/Cd	5	1	
93	Compuestos de cromo	C/Cr	5	1	
94	Compuestos de mercurio	C/Hg	5	1	
95	Compuestos de níquel	C/Ni	5	1	
96	Compuestos de plomo	C/Pb	5	1	
97	Cromato de potasio	7789-00-6	2,500	500	SI
98	Cromo	7440-47-3	5	1	
99	Cumeno	98-82-8	5,000	1,000	SI
100	DDT	50-29-3	5	10	
101	Dibenz[a,j]acridina	224-42-0	2,500	100	SI
102	Dibenzo[a,h]antraceno	53-70-3	2,500	100	SI
103	Dibutilftalato	84-74-2	2,500	100	
104	Diclorodifenildicloroetileno (DDE)	72-55-9	2,500	500	SI
105	Dicromato de potasio	7778-50-9	2,500	500	SI

106	Dieldrin	60-57-1	5	10	
107	Difetialona	104653-34-1	2,500	500	SI
108	Difosfuro de tricinc	1314-84-7	2,500	500	SI
109	Diisocianato de difenilmetano polimérico	9016-87-9	5,000	100	SI
110	Diisocianato de isoforona	4098-71-9	5,000	100	SI
111	Dinitrotolueno (mezcla de isómeros)	25321-14-6	5,000	1,000	SI
112	Dioxano	123-91-1	5,000	500	
113	Dióxido de cloro	10049-04-4	2,500	100	
114	Dióxido de torio	1314-20-1	2,500	500	SI
115	Dioxinas		0	0	
116	Endosulfan técnico	115-29-7	5	10	
117	Endrin	72-20-8	5	10	
118	Epiclorohidrina	106-89-8	2,500	500	
119	Estireno (fenil-etileno)	100-42-5	5,000	500	
120	Estreptozocina	18883-66-4	5,000	500	SI
121	Eter bis-cloro metílico	542-88-1	2,500	500	
122	Éter de 2,2',3,4,4',5'6 heptabromodifenilo (BDE-183)	207122-16-5	5	10	SI
123	Éter de 2,2'3,3',4,5',6 heptabromodifenilo (BDE-175)	446255-22-7	5	10	SI
124	Éter de 2,2'4,4'5,5' hexabromodifenilo (BDE-153)	68631-49-2	5	10	SI
125	Éter de 2,2'4,4'5,6' hexabromodifenilo (BDE-154)	207122-15-4	5	10	SI
126	Éter de pentabromodifenilo	32534-81-9	2,500	500	SI
127	Éter de tetrabromodifenilo	40088-47-9	5	10	SI
128	Etoxazole	153233-91-1	2,500	100	SI
129	Fenilfosfina	638-21-1	2,500	500	SI
130	Feniltiofosfato de O-etilo y O-4-nitrofenilo	2104-64-5	2,500	100	SI
131	Fenol	108-95-2	5,000	500	
132	Flocoumafen	90035-08-8	2,500	100	SI
133	Fluoruro de sulfonilo perfluorooctano	307-35-7	5	10	SI
134	Fonofos	944-22-9	2,500	100	SI
135	Formaldehído	50-00-0	2,500	100	
136	Fosfato de tris(2,3-dibromopropilo)	126-72-7	2,500	100	SI
137	Fosfato de tris(metilfenilo)	1330-78-5	5,000	1,000	SI
138	Foxim	14816-18-3	2,500	100	SI
139	Furanos		0	0	
140	Heptacloro	76-44-8	5	10	
141	Hexabromo-1,1'-bifenilo	36355-01-8	5	10	SI
142	Hexaclorobenceno	118-74-1	0	0	

143	Hexaclorobuta-1,3-dieno	87-68-3	5	1,000	
144	Hexaclorociclopentadieno	77-47-4	2,500	100	
145	Hexacloroetano	67-72-1	5,000	500	
146	Hexafluoruro de azufre	2551-62-4	5,000	0	
147	Hidracina	302-01-2	2,500	100	
148	Hidrofluorocarbonos		2,500	100	
149	Imaxamox	114311-32-9	5,000	500	SI
150	Imidacloprid	138261-41-3	5,000	500	SI
151	Indeno (1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	50	5	SI
152	Indometacina	53-86-1	5,000	1,000	SI
153	Isobenzano	297-78-9	2,500	100	SI
154	Isoxatión	18854-01-8	2,500	100	SI
155	L-cialotrina	91465-08-6	2,500	100	SI
156	Lindano	58-89-9	5	10	
157	Mercurio	7439-97-6	5	1	
158	Metam-sodio	137-42-8	2,500	500	SI
159	Metano	74-82-8	2,500	100,000	
160	Metil paration	298-00-0	5	100	
161	Metilcarbamato de 3-isopropilfenilo	64-00-6	2,500	500	SI
162	Metileno bis(fenilisocianato)	101-68-8	5,000	100	SI
163	Metoxicloro	72-43-5	50	100	
164	Mirex	2385-85-5	5	10	
165	Monocrotofos	6923-22-4	2,500	500	SI
166	Naled	300-76-5	2,500	500	SI
167	Níquel	7440-02-0	5	1	
168	Nitrato de cadmio	10325-94-7	2,500	100	SI
169	Nitrato de plata	7761-88-8	2,500	500	SI
170	Nitrato de propilo	627-13-4	2,500	100	SI
171	Nitrosodimetilamina	62-75-9	2,500	100	
172	Oxido de etileno	75-21-8	2,500	100	SI
173	Oxido nitroso	10024-97-2		100,000	
174	P-benzoquinona	106-51-4	2,500	500	SI
175	Pentaclorobenceno (PeCB)	608-93-5	5	10	SI
176	Pentaclorofenol	87-86-5	2,500	100	
177	Perfluorocarbonos		5,000	1,000	
178	Piretrum	8003-34-7	2,500	500	SI
179	Piridina	110-86-1	5,000	1,000	
180	Plomo	7439-92-1	5	1	

181	Praletrina	23031-36-9	2,500	100	SI
182	Propoxur	114-26-1	2,500	100	SI
183	Sulfato de cadmio	10124-36-4	2,500	100	SI
184	Sulfato de cobre	7758-98-7	2,500	100	SI
185	Sulfato de dietilo	64-67-5	2,500	500	SI
186	Sulfato de dimetilo	77-78-1	2,500	500	SI
187	Temefos	3383-96-8	2,500	100	SI
188	Terbutilazina	5915-41-3	5,000	500	SI
189	Tetrametrin	7696-12-0	2,500	100	SI
190	Toluen diisocianato (resina)	26471-62-5	5,000	100	
191	Tolueno	108-88-3	5,000	1,000	SI
192	Toxafeno	8001-35-2	5	10	
193	Triadimefon	43121-43-3	5,000	500	SI
194	Trialato	2303-17-5	5,000	1,000	SI
195	Tricloroetileno	79-01-6	2,500	100	
196	Tris(2-cloroetil)amina (HN3)	555-77-1	5,000	1,000	SI
197	Tritiofosfato de S,S,S-tributilo	78-48-8	2,500	100	SI
198	Valinomicina	2001-95-8	5,000	1,000	SI
199	Warfarina	81-81-2	2,500	500	
200	Xileno (mezcla de isómeros)	1330-20-7	5,000	1,000	SI

Nota 1: Son 93 sustancias RETC del antiguo acuerdo, más el Ni, Cr y Pb que se incluían como compuestos de Ni, Cr y Pb, por lo que totalizan 96 más 104 nuevas sustancias RETC
Nota 2: Las siguientes 11 sustancias, presentes en el acuerdo secretarial, no lo están en la NOM-165 SEMARNAT 2013: 1,1,1-Tricloroetano, 1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoretano (CFC-113), 9-Clorotrifluorometano (CFC-13), Bromoclorodifluorometano (Halón 1211), Bromotrifluorometano (Halón 1301), Cloropentafluoroetano (CFC-115), Diclorodifluorometano (CFC-12), Diclorotetrafluoroetano (CFC-114), Hidrobromofluorocarbonos (HBFC), Tetracloruro de carbono, Triclorofluoroetano (CFC-11)
Nota 3: En el listado anterior de sustancias RETC, el HCN se incluia en los “cianuros”
Nota 4: En el listado anterior de sustancias RETC, el $K_2Cr_2O_7$ se incluía en “cromo y sus compuestos”
Nota 5: En el antiguo acuerdo las dioxinas y furanos están juntos en una sola categoría, ahora son dos
Nota 6: El cero “0” indica que se debe reportar desde cualquier cantidad

Bibliografía

Alu-Stock. 2007. *Protección superficial del Aluminio.* sl : Gráficas Santa María, 6ta reimpresión, 2007.

AMPE. 2004. *Document of best available techniques for production of polyamides.* s.l. : s.e., 2004.

ARAP. 2010. *Principios para el uso responsable de los CFC, sustitutos y alternativas para aplicaciones industriales.* s.l. : EPA (USA), PNUMA (UN), METI (Japón) & The alliance for responsible atmospheric policy, 2010.

Ashida. 2007. *Polyurethane & Related Foams. Chemestry & technology.* New York : CRC Press. Taylor & Francis group, 2007.

ASTM. 2009a. *ASTM-B-456-67, Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Copper Plus Nickel Plus Chromium and Nickel Plus Chromium.* s.l. : American Society of Testing Materials Int, 2009a.

—. 2009b. *ASTM-B850-98, Standard Guide for Post-Coating Treatments of Steel for Reducing the Risk of Hydrogen Embrittlement.* s.l. : American Society of Testing Materials Int., 2009b.

ATSDR. 2007. Resumen de salud pública. Acroleina. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA.* [En línea] 08 de 2007. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs124.html.

Austrian-UBA. 2002. *State of the art PRoduction of Fertilizers.* s.l. : s.e., 2002.

Berritzen. 2010. Conocimientos del níquel químico. *Ababados superficiales Berritzen, S.L.* [En línea] 2010. [Citado el: 19 de 12 de 2010.] http://www.berritzen.com/pdf/niquel_quimico.pdf.

Berritzen-SL. 2010. Acabados superficiales Berritzen. *Conocimientos de Niquel Químico.* [En línea] 2010. [Citado el: 19 de 12 de 2010.] http://www.berritzen.com/pdf/niquel_quimico.pdf.

Bianchi, Benjamin. 2006. *Cromado electrolítico.* Córdoba : Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2006.

Boyd, Morrison &. 1995. *Organic Chemestry.* New York : Addison Wesley, 1995.

BREF. 2006. *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for Manufacture of Organic Fine Chemicals.* s.l. : European Commission, 2006.

—. 2007a. *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids & Fertilizers.* s.l. : European Commission, 2007a.

—. 2007b. *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids & others Industry.* s.l. : European Commission, 2007b.

—. 2007c. *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the production of Speciality Inorganic Chemicals.* s.l. : European Commission, 2007c.

—. 2005. *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration.* s.l. : European Commission, 2005.

—. 2000. *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry.* s.l. : European Commission, 2000.

—. 2003. *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry.* s.l. : European Commission, 2003.
—. 2007d. *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers.* s.l. : European Commision, 2007d.
Brien, F.O. 1995. *Process Engineering Aspects of Chlorine Cooling and Drying.* s.l. : Modern Chlor-Alkali Tech, 1995.
Brna, T.G., & J.D. Kilgroe. 1989. *Control of PCDD/PCDF Emissions from Municipal Waste.* Toronto : Simposio internacional de dioxinas y compuestos relacionados, 1989.
Caberi. 2010. Aplicaciones de galvanoplastia de la empresa CABERI, México. [En línea] 2010. [Citado el: 25 de 12 de 2010.] http://www.caberi.com.mx/aplicaciones.html.
Calveras, Oriol Passola. 2006. Modelo de inventario de emisiones industriales de España 2004. *Anexo A. Descripción de contaminantes.* [En línea] 06 de 2006. upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/2956/2/54309-3.pdf.
CEFIC. 2000. *Best available techniques for producing HF.* s.l. : s.e, 2000.
—. 2002. *IPCC Reference document for best available techniques for LVSIQ "Generic Part".* s.l. : s.e., 2002.
—. 2003. *IPCC Reference document for best available techniques for production of unsaturated Polyesters.* s.l. : s.e., 2003.
CEFIC-ASASP. 2002. *BREF working group for synthetic amorphous silica.* s.l. : s.e., 2002.
CEFIC-ESAPA. 2004. *IPCC Reference document for best available techniques for LVSIQ "Process BREF for soda ash" issue No 3.* s.l. : s.e, 2004.
CEFIC-TDMA. 2004. *Process BREF TiO2 background document.* s.l. : s.e, 2004.
CEPIS. 1997b. *Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Medio Ambiente, Manual de Minimización de Residuos en la Industria de Acabado de Metales.* Lima, Perú : OPS, 1997b.
CNMA. 2000a. *Comisión Nacional del Medio Ambiente, Guia para la prevencion de la contaminación industrial.* Santiago, Chile : FDI-Corfo, 2000a.
—. 2000c. *Guia para la prevencion de la contaminación industrial, galvanoplastía.* Santiago, Chile : Comisión Nacional del Medio Ambiente, FDI-Corfo, 2000c.
—. 1998. *Guia para la prevencion de la contaminación industrial, Industria elaboradora de pinturas.* Santiago : Comisión Nacional del Medio Ambiente, Gobierno de Chile., 1998.
DOE. 2005. Minimising chemical and water waste in the industry of metal finising. *Department of Environment, United Kingdom.* [En línea] 2005. http://www.wrap.org.uk.
DOE-UK. 2005. Department of Environment United Kingdom. *Minimising chemical and water waste in the industry of metal finising, consulta de información en línea (no disponible actualmente).* [En línea] 2005. http://www.wrap.org.uk.
DoF. 1999. *Detail Specification for coating, oxide, black for ferrous metals.* Washington D.C. : Department of Defense of the United States of America, 1999.
EFMA. 2000. *Amonia Production. Best available Techniques for Pollution Prevention and control in the European Fertilizer Industry.* s.l. : EFMA, 2000.

—. 2003. *Production of nitric acid. Best available techniques for pollution prevention an control.* s.l. : EFMA, 2003.
Ethone. 2008. *Propiedades físicas recubrimientos de níquel.* s.l. : Ethone Co., 2008.
EuroChlor. 1997. *Recommendations for a Best Available Techniques Reference Support Document. Chlorine.* Brussels : EuroChlorReport, 1997.
EuroFluor. 2005. *A snapshot of the fluorine industry.* s.l. : s.e, 2005.
European Commission. 1997. *Pilot Document for Ammonia Production.* s.l. : European Commission, 1997.
FITTEMA. 2010. Recubrimientos galvanicos. *Programa de Fomento de la Innovación y la Transferencia de Tecnología y Empleo Medioambiental.* [En línea] 2010. [Citado el: 26 de 12 de 2010.] http://www.istas.net/fittema/att/li1.htm.
Fundación Entorno. 2000. *Guía Tecnológica del Gobierno de España para la prevención y control integral de la contaminación para el sector de tratamiento electrolítico de superficies (general) Epígrafe 2.6.* Madrid : Ministerio de Industria y Energía del Gobierno de España, 2000.
Fundación Natura. 1996. *La Pequeña y Mediana Empresa de la Galvanoplastia en el Ecuador.* Quito : Fundación Natura, 1996.
FUNDES. 2003b. *Fundación para el desarrollo sostenible, Guía de buenas prácticas para el sector de Galvanotécnia.* Bogotá, Colombia : Gobierno de Colombia, 2003b.
—. 2003. *Fundación para el desarrollo sostenible, Guia para la producción más limpia en el sector de galvanotécnia.* Bogotá : Gobierno de Colombia, 2003.
—. 2003a. *Guia para la producción mas limpia en el sector de galvanotecnia.* Bogotá : Fundación para el desarrollo sostenible, 2003a.
German-UBA. 2001. *German notes on Best Available Techniques for production of Solid Inorganic Chemicals. "Urea".* s.l. : German UBA, 2001.
—. 2002. *German notes on Best Available Techniques for production of Superphosphates.* s.l. : German-UBA, 2002.
GHGI. 2010. Calculation Tools. *The Greenhouse Gas Protocol Initiative.* [En línea] 2010. http://www.ghgprotocol.org/calculation-tools.
IISRP. 2004. *Production of solution polimerised rubber containing butadiene by the best available techniques.* s.l. : s.e., 2004.
INE-SEMARNAT. 2005. Sistema de publicaciones del INE. *Guía de elaboración y usos de inventarios de emisiones.* [En línea] 05 de 2005. www.ine.gob.mx/publicaciones/download/457.pdf.
InfoMil. 2001. *Dutch notes on best available technics for the production of fertilisers.* s.l. : InfoMil, 2001.
Interempresas. 2010. Descripción de los procesos de tratamiento de superficies. *Extraído del manual de "Prevención de la contaminación en el sector de superficies".* [En línea] 2010. [Citado el: 22 de 12 de 2010.] http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/8513-Descripcion-de-los-procesos-de-tratamiento-de-superficies.html?R=8509.
—. 2003. Descripción de los procesos de tratamiento de superficies. *Interempresas.net, La plataforma multimedia de la industria.* [En línea] 2003. [Citado el: 22 de 12 de 2010.] http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/8513-Descripcion-de-los-procesos-de-tratamiento-de-superficies.html?R=8509.
IPCC. 2003. *Balance Nacional de Energía y Factores de Emisión.* s.l. : IPCC, 2003.
—. 2006. *Balance Nacional de Energía y Factores de Emisión para generacion de*

energía eléctrica. s.l. : IPCC, 2006.
IPN-UPDCE. 2006. *Guía de fosfatizado de metales.* México D.F. : Instituto Politécnico Nacional - Unidad Politécnica para el Desarrollo y Competitividad Empresarial, 2006.
Kirk-Othmer. 1991. *Alkali & Chlorine products.* s.l. : Encyclopedia of Chemical Tech 4th Edition Vol 1. John & Wiley Sons, 1991.
LENNTECH. 2010. Desifectantes Químicos. *Water Treatement Solutions.* [En línea] diciembre de 2010. [Citado el: 16 de diciembre de 2010.] http://www.lenntech.es/procesos/desinfeccion/quimica/desinfectantes.htm.
Lindley. 1997. *An Economic & Evironmental Analysis of Chlor-Alkali Production Process.* s.l. : Inorganic Chemestry Industri & Polymers, 1997.
Michelin. 2006. *Des Pneumatiques .* Clermont Ferrand : Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 2006.
MMAGE. 2006. *Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de Química Fina Orgánica.* s.l. : Centro de Publicaciones de la Secretaría General Técnica del Ministerio de Medio Ambiente. Gobierno de España, 2006.
—. 2007. *Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de DCE, CVM y PVC.* s.l. : Centro de Publicaciones de la Secretaría General Técnica del Ministerio de Medio Ambiente. Gobierno de España, 2007.
MMAMRM. 2009. *Guía de las mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas.* Madrid : Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Gobierno de España, 2009.
NGGIP. 2006. Directrices del IPCC de 2006 para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero. *National Greenhouse Gas Inventories Programme.* [En línea] 2006. http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/spanish/index.html. ISBN 92-9169-320-0.
NPI. 2008. Emission estimation technique manual for combustion engines. *National Pollutant Inventory Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] 06 de 2008. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/combustion-engines.pdf.
—. 2010. Emission estimation technique manuals. *Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] National Pollutant Inventory, 2010. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/index.html.
—. 1999. *Emission estimation tecnique Manual for non petroleum industrial gases.* s.l. : Department of environment. Goverment of Australia, 1999.
PEMEX. 2011. *Anuario estadístico.* México D.F. : PEMEX PEtroquímica y PEMEX Gas y Petroquímica Básica, 2011.
PNUMA. 2005. *Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos v2.1.* s.l. : PNUMA división TIE dentro del marco del IOMC, 2005.
RIZA. 2000. *Notas del gobierno alemán para las mejores técnicas disponibles en la industria del ácido fosfórico.* s.l. : Gobierno Alemán, 2000.
Sandoval, Rebeca. 1998. *Electrólisis en soluciones salinas.* México : Facultad de Química, UNAM, 1998.
SEMARNAT. 2010c. *Instrumentos Jurídicos del RETC.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2010c.

—. 2007. *Manual para la evaluación técnica y normativa de la LAU.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2007.
Snamprogetti. 1999. *The urea process.* s.l. : s.e., 1999.
Sragg, Alan. 2005. *Biotecnología para Ingenieros. Sistemas biológicos en procesos tecnológicos.* México D.F. : Limusa, 2005.
SULFINUZ. 2011. Tratamientos Termoquímicos. *Sulfinización.* [En línea] 9 de 2011. http://www.sulfinuzargentina.com.ar/sulfinizacion_proceso.htm.
TAK-S. 2003. *Proposal by the "Technischer Arbeitkeis Schwefel im VCI (Grupo Técnico para el azufre, VCI).* s.l. : s.e., 2003.
Toyo. 2003. *The improved ACES Urea Tech. Case studies in China and India.* s.l. : s.e., 2003.
TQI. 2007e. *Tecnologia Química Industrial. Ácido Nítrico y derivados.* s.l. : s.e, 2007e.
—. 2007f. *Tecnología Química Industrial. Ácido Sulfúrico.* s.l. : s.e., 2007f.
—. 2007g. *Tecnologia Química Industrial. Amoniaco.* s.l. : s.e., 2007g.
TWG-AAF. 2006. *Technical Working Group of Large Volume Inorganic Chemicals for Ammonia, Acids & Fertilisers.* s.l. : s.e, 2006.
TWG-SIPI. 2003. *Tecnical Working Group of Fine Inorganic Chemicals "Synthetic Inorganic Pigments Industry".* s.l : s.e., 2003.
Ullmann. 2001b. *Enciclopedia de la Industria Química, Ácido Nítrico.* s.l. : VCH, 2001b.
—. 2001a. *Enciclopedia de la Industria Química, Amoniaco.* s.l. : VCH, 2001a.
—. 2001f. *Enciclopedia de la Industria Química, Cianuros.* s.l. : VCH, 2001f.
—. 2001c. *Enciclopedia de la Industria Química, Cloruros de fósforo.* s.l. : VCH, 2001c.
—. 2001b. *Enciclopedia de la Industria Química, Dióxido de titanio.* s.l. : VCH, 2001b.
—. 2001e. *Enciclopedia de la Industria Química, Explosivos inorgánicos.* s.l. : VCH, 2001e.
—. 2001g. *Enciclopedia de la Industria Química, polímeros.* s.l : VCH, 2001g.
—. 2001h. *Enciclopedia de la Industria Química, polímeros (estireno).* s.l. : VCH, 2001h.
—. 2001i. *Enciclopedia de la Industria Química, polímeros (PVC y VCM).* s.l. : VCH, 2001i.
—. 2001d. *Enciclopedia de la Industria Química, Silicones.* s.l. : VCH, 2001d.
—. 2005. *Enciclopedia de la Industria Química, Tratamiento de residuos peligrosos de procesos químicos.* s.l. : VCH, 2005.
—. 2001j. *Enciclopedia de la Industria Química, unidades de proceso químico.* s.l. : VCH, 2001j.
—. 1996. *Enciclopedia de la Industria Química, volumen A6 "Cloro".* s.l. : VCH, 1996.
USEPA. 1995p. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.16 Lead oxide and pigment production.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1995p.
—. 2006b. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 12.20 Electroplating.* Washington D.C. : US goverment printing office, 2006b.
—. 1989. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 2.6 Medical waste incineration.* Washington : US Goverment printing office, 1989.
—. 1998b. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 4.3 Waste Water collection, treatment and storage.* Washington : US goverment printing office, 1998b.
—. 1981. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 4.6 Solvent degreasing.*

Washington D.C. : US goverment printing office, 1981.
—. 1980. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 4.7 Waste solvent reclamation.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1980.
—. 2000d. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 5.1 Petroleum refining.* Washington : US Goverment printing office, 2000d.
—. 2008. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 5.2 Transportation and marketing of petroleum liquids.* Washington : US Goverment printing office, 2008.
—. 1995c. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.10 Synthetic rubber.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1995c.
—. 1995d. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.11 Terepthalic acid.* Washington : US goverment printing office, 1995d.
—. 2010b. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.2 Adipic acid.* Washington D.C. : US goverment printing office, 2010b.
—. 1994. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.2 Adipic acid background report.* Wasignton D.C. : US goverment printing office, 1994.
—. 1983b. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.3 Explosives.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1983b.
—. 1983c. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.5 Pthalic anhidride.* Washington : US goverment printing office, 1983c.
—. 1991a. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.6.2 Poli(ethylene terepthalate).* Washington D.C. : US goverment printing office, 1991a.
—. 1991b. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.6.3 Polystyrene.* Washinton D.C. : US govement printing office, 1991b.
—. 1991c. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.6.4 Polypropilene.* Washington D.C. : US Goverment printing office, 1991c.
—. 1993a. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.8 Soaps & Detergents.* Washington D.C. : Us goverment printing office, 1993a.
—. 1993b. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 6.9 Synthetic fibres.* Washingon D.C. : US goverment printing office, 1993b.
—. 2006a. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 7.1 Volatile Liquid storage tanks emissions estimate.* Washington : US Goverment printing office, 2006a.
—. 1993c. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.1 Synthetic ammonia.* Washington D.C. : US Goverment printing office, 1993c.
—. 1993n. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.10 Sulphuric acid.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1993n.
—. 1993o. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.10 Sulphuric acid background report.* Wasington D.C. : US goverment printing office, 1993o.
—. 1993q. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.11 Chlor-Alkali Industry.* Wasington D.C. : US Goverment printing office, 1993q.
—. 1993r. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.12 Soda Ash.* Wasignton D.C. : US goverment printing office, 1993r.
—. 1993d. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.2 Urea industry.* Washington D.C. : US Goverment printing office, 1993d.
—. 1993e. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.3 Amonium Nitrate.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1993e.
—. 1996. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.4 Amonium Sulphate background report.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1996.

—. 1993f. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.5 SuperPhosphates background report.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1993f.
—. 1993g. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.5.1 normal Superphosphate.* Wasington D.C. : US goverment printing office, 1993g.
—. 1993i. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.5.3 Amonium phosphates.* Wasington D.C. : US goverment printing office, 1993i.
—. 1993j. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.6 Hydrochloric acid.* Washingon D.C. : US goverment printing office, 1993j.
—. 1993k. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.6 Hydrochloric acid background report.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1993k.
—. 1993l. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.7 Hydrofluoric acid background report.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1993l.
—. 1998b. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.8 Nitric acid.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1998b.
—. 1993m. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 8.9 Phosphoric acid background report.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1993m.
—. 2007. *AP-42, Emission Factor Documentation for Section 4.4 Polyester resing plastic product fabrication.* Washignton D.C. : US goverment printing office, 2007.
—. 1980. *AP-42, Emission Factor Documentation for Section 6.13 Pharmaceuticals production.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1980.
—. 2005m. *AP-42, Emission Factor Documentation for Section 8.5.1 normal Superphosphate.* Wasington D.C. : US goverment printing office, 2005m.
—. 1993h. *AP-42, Emission Factor Documentation for Section 8.5.2 Triple superphosphate.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1993h.
—. 2010a. Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Emission factors and AP-42. *AP-42.* [En línea] Environmental Protection Agency, United States, 04 de 2010a. http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html.
—. 2000e. *Inorganic HCN listing background document for the inorganic chemical listing determination.* Washinton D.C. : US goverment printing office, 2000e.
—. 1995a. *Protocol for Equipment Leaks Emission Estimates, EPA-453/R95-017.* Washington : US Goverment printing office, 1995a.
—. 2005. SPECIATE Data Browse: SPECIATE 4.2. *Gas Profile Table:External Combustion Boiler - Natural Gas.* [En línea] 05 de 2005. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2008. Speciate Data Browser. *PM Profile table:steel electric arc furnace.* [En línea] Environmental Protection Agency, United States, 11 de 2008. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2012. *WebFIRE service of emission factor compilation.* s.l. : USEPA WebFIRE, 2012.
WRI. 2005. *Calculation tool for direct emissions of stationary combustion. Calculation worksheets.July 2005. Version 3.0.* s.l. : WRI y WBCSD, 2005.

SEMARNAT

SECRETARÍA DE
MEDIO AMBIENTE
Y RECURSOS NATURALES

GUÍA PARA LA ELABORACIÓN DE LA CÉDULA DE OPERACIÓN ANUAL

Tratamiento de Residuos Peligrosos

Subsectores

CA-LT. Tratamiento de residuos biológico infecciosos
CA-LU. Tratamiento físico de residuos peligrosos
CA-LV. Tratamiento químico de residuos peligrosos
CA-LW. Tratamiento biológico de residuos peligrosos
CA-LX. Tratamiento térmico de residuos peligrosos
CA-LY. Tratamiento de residuos peligrosos para uso como combustibles alternos
CA-M0. Tratamiento in situ de residuos peligrosos
CA-M1. Otros tratamientos de residuos peligrosos
CA-M6. Centros integrales de manejo de residuos peligrosos

CONTENIDO

Introducción	3
Identificación de los Sujetos Obligados a Presentar la COA y partes de ésta a Capturar	6
Datos de Registro	11
Sector de Tratamiento de Residuos Peligrosos	16
Información Técnica General	115
Registro de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera	137
Registro de Descargas (emisiones) a Cuerpos de Agua y Transferencias de Contaminantes en el Agua	171
Registro de la Generación, Manejo y Transferencia de Residuos Peligrosos	181
Emisión y Transferencia de Contaminantes	195
Anexo I. Factores de Emisión del Sector	221
Anexo II. Factores de Emisión de Combustión	228
Anexo III. Resumen de la Generación de Contaminantes en el Sector de Celulosa y Papel	261
Anexo IV. Regulación y Normas Aplicables	306
Anexo V. Conversión de Unidades	308
Anexo VI. Modelo Sugerido de Bitácora de Residuos Peligrosos	310
Anexo VII. Listado De Sustancias Sujetas A Reporte De Competencia Federal Registro De Emisiones Y Transferencia De Contaminantes Según La Nom-165 SEMARNAT 2013	311
Bibliografía	314

INTRODUCCIÓN

Para que un estado tome decisiones adecuadamente, se necesita contar con información suficiente y confiable, por tal motivo, es de suma importancia para nuestro país, contar con ésta en materia ambiental, la cual, permita el diseño de políticas de protección al medio ambiente. A través de la Cédula de Operación Anual (COA), la SEMARNAT recopila información sobre las emisiones y trasferencias de contaminantes al aire, agua, suelo y de residuos peligrosos, que los establecimientos reportan anualmente.

Con la información provista en la COA se integran una cantidad cada vez mayor de productos útiles como: los inventarios de Sustancias Químicas, Residuos Peligrosos, Gases de Efecto Invernadero (GEI), Contaminantes Criterio y el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) a través del cual se conoce la identidad y cantidad de las sustancias que contaminan el aire, el agua y el suelo, así como la localización exacta de las fuentes que las generan.

La calidad de la información de la COA y el RETC, son por tanto indispensables, no sólo para que las autoridades diseñen y establezcan políticas ambientales eficaces, sino para que la propia industria evalúe sus procesos productivos y sistemas de administración ambiental.

A inicios del 2016, la COA sigue en mejora continua, como lo ha estado desde su creación, para quedar a la altura de los cambios y necesidades de México. Recientemente, han ocurrido tres cambios sumamente importantes que han sido motivo de una actualización general de esta guía: el primero es la publicación de la NOM-165 SEMARNAT 2013, que establece la (nueva) lista de sustancias sujetas a reporte para el registro de emisiones y transferencia de contaminantes, publicada en el Diario Oficial de la Federación (DOF); el segundo es la actualización del formato de la COA, mismo que se detalla en el documento “Formato e instructivo de la COA”, publicado en el DOF el 14 de Agosto del 2015 y el tercero es el cambio de plataforma (digital), pasando de la conocida “aplicación local” que se descargaba a la aplicación “Web” en línea.

La NOM-165 SEMARNAT 2013 contiene una lista de 200 sustancias RETC, de las cuales 104 son nuevas respecto al “acuerdo secretarial” previo. Esta lista surgió después de un arduo trabajo entre diversas instituciones del Estado, representantes de la industria y especialistas en la materia para incluir aquellas a las que vale la pena dar seguimiento y regular según los intereses y metas del Estado Mexicano con la intención de promover e impulsar un desarrollo sustentable. Ahora la lista es mayor y por ende fue necesario incluir estos cambios en la presente guía.

La reestructuración y rediseño del Formato de la COA que la SEMARNAT hizo, fue para actualizarlo e integrar en él los campos de información y demás características necesarias para recopilar la información que el Estado Mexicano necesita hoy en día en sus diferentes instituciones como: la Secretaría de Energía (SENER), la Comisión

Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE), la Secretaría de Salud (SSA), el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) para que cada una de ellas tenga la información que necesita para cumplir sus funciones y en conjunto impulsar el desarrollo sustentable de la Nación Mexicana.

El sustento Legal y Jurídico de este nuevo formato, es claro y robusto, basándose principalmente en: el Artículo 72 del Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPyGIR), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2015, en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 17 y 21 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera (PyCCA), en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; el Artículo 9 y 10 del Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEEGEPA) en Materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes, en su más reciente actualización, publicada en el DOF el 31 de octubre del 2014 y en vigor desde el 2 de marzo del 2015; los Artículos 3, 4 y 12 del Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de Registro Nacional de Emisiones, publicado en el DOF el 28 de octubre del 2014.

Por último, la decisión de pasar el Formato de la COA a un plataforma WEB fue tomada debido al aumento en la cantidad de información solicitada, la complejidad de la misma, al número de sujetos obligados a reportarla, de usuarios de la información, de la complejidad del procesado de la información y necesidad de un medio más seguro y confiable para el manejo de la información. Esta plataforma ofrece mejores condiciones para que la COA se maneje eficientemente, con seguridad y pueda alcanzar todo el potencial que ofrece a la sociedad, a los empresarios y a las autoridades. La creación de la COA “Web”, fue realizada por la SEMARNAT en conjunto con el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) y con asesores sobre el “nuevo” Formato de la COA antes mencionado y sobre el procesado de datos.

La plataforma Web de la COA, entre otros detalles, es ahora solo vía Web, siendo un trámite 100% digital y a través de internet (registro, captura y presentación), la aplicación, identifica y notifica al usuario las obligaciones y tablas a reportar; utiliza la firma electrónica del SAT para validar el reporte; permite importar datos desde archivos CVS de Excel, cuenta con ayuda en línea y centraliza la información en una y mejor base de datos para la recepción, manejo y proceso de la información.

En esta nueva y mejorada versión de la COA, también se ha buscado minimizar los errores que en los últimos 10 años se han encontrado identificado que para el sector químico corresponden a las siguientes causas: ausencia de información 39%, errores de cálculo o valores fuera de intervalo 23%, incongruencias entre los datos de reporte o la interpretación equivocada de la información solicitada 38% sobre el total de inconsistencias de la información reportada por empresas de este sector. No

obstante, sigue siendo imprescindible que las personas y empresas que cargan su información en ella, lo hagan con conocimiento de causa y de la manera apropiada, por lo que la SEMARNAT sigue capacitando a los establecimientos sujetos a reporte a través de cursos, talleres, videoconferencias, asesorías vía telefónica y por correo electrónico, además de desarrollar diversos instrumentos para apoyar al sector industrial en la correcta elaboración de la COA.

Con el fin de cubrir las necesidades de capacitación solicitadas a la SEMARNAT y apoyar a los establecimientos en el correcto reporte de la COA, se desarrollaron y recientemente se actualizaron estas “Guías para la Elaboración de la COA”, una para cada sector industrial de Jurisdicción Federal en Materia de Atmósfera.

La presente guía, es una actualización de la anterior contemplando los nuevos elementos y cambios descritos anteriormente, contiene una descripción de la información necesaria para elaborar la COA y las fuentes para obtenerla, el análisis de los errores detectados en el sector industrial y los ejemplos para solventarlos, las metodologías de estimación para determinar los valores que se capturarán, así como las aclaraciones pertinentes para evitar los errores comunes detectados en los reportes existentes. Finalmente el siguiente símbolo (con o sin recuadro amarillo) de alerta se usa para resaltar ciertos aspectos importantes en el texto:



Este símbolo se usará para resaltar algunos aspectos importantes para el reporte de la COA

IDENTIFICACIÓN DE LOS SUJETOS OBLIGADOS A PRESENTAR LA COA Y PARTES DE ÉSTA A CAPTURAR

El nuevo formato de la COA goza de más “tipos” de sujetos obligados a presentarla, por lo que es necesario aclarar quienes son los establecimientos que ahora tienen esta obligación, básicamente son los siguientes:

1. Fuentes Fijas de Jurisdicción Federal, que incluyen los 11 sectores Federales en materia de Atmósfera, a los que pertenece la **Industria de Tratamiento de Residuos Peligrosos.**
2. Grandes generadores de residuos peligrosos (GGRP), que son aquellos que producen más de 10 toneladas por año. Algunas empresas de este sector también pueden ser GGRPs.
3. Manejadores de residuos peligrosos, que son las empresas que prestan el servicio de transporte, acopio, tratamiento y/o disposición final de residuos peligrosos y de remediación de suelos contaminados
4. Empresas que generan descargas de aguas residuales en cuerpos de agua considerados como “nacionales”.
5. Empresas o consolidados, sitios de trabajo y sustancias descritas en el Reglamento de la Ley General de Cambio Climático (LGCC) en Materia de RENE que emitan más de 25,000 toneladas de CO_2 equivalente, considerando fuentes fijas y móviles.

Una vez que el usuario se ha identificado apropiadamente y ha logrado ingresar a la aplicación en línea, se ejecuta un algoritmo que ayuda a identificar qué secciones y tablas de la COA se deben presentar.

La clasificación del establecimiento requiere que el capturista conozca con detalle que es lo que se hace en su empresa o sitio de trabajo para poder seleccionar la actividad en las listas que se despliegan y contestar las preguntas complementarias.

Los documentos que pueden ser útiles para esta parte son los mismos que se mencionan como apoyo para la sección de “Datos Generales”, misma que contiene campos para identificar ante la SEMARNAT a la empresa y/o sitio de trabajo que presenta la COA. Se recomienda que el capturista esté debidamente capacitado para hacer la captura de la información y que conozca bien lo que se hace en la empresa.



Una vez se haya realizado la clasificación del establecimiento, no es posible volver atrás para editarla, por lo que es necesario hacerla apropiadamente en la primera vez

El la figura siguiente se muestra un esquema general del algoritmo que ejecuta la aplicación para clasificar el establecimiento.



Figura 1A. Estructura general del algoritmo de clasificación del establecimiento que reporta la COA que la aplicación ejecuta para habilitar las secciones y tablas que el establecimiento debe presentar.

Una vez que la clasificación del establecimiento esté hecha, la aplicación habilitará las secciones y tablas que son obligatorias y las que son opcionales de presentar.

En la siguiente serie de figuras se muestra una relación entre los tipos de sujetos obligados a presentar la COA y las tablas de cada sección que la aplicación habilitará.

Los títulos en rojo son las nuevas tablas de cada sección, además, las tablas anteriores (en negro) han sido rediseñadas también, todas ellas se explicarán con más detalle posteriormente.

Recuadro A1. Tablas de la **Sección I "Operación y Funcionamiento"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
1.1.1 Diagrama de funcionamiento						
1.1.2. Eventos programados y no programados						
1.2. Insumos						
1.2.1. Emisión de Clorofluorocarbonos, Hidroclorofluorocarbonos, Hidrofluorocarbonos, Perfluorocarbonos y Halocarbonos						
1.3. Productos, subproductos y productos intermedios						
1.3.1. Generación de energía eléctrica						
1.4 Consumo anual energético						
1.4.1. Consumo anual de energía eléctrica						
1.4.2. Descripción y actividad de la flota vehicular						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A2. Tablas de la **sección II "Registro de emisiones de contaminantes a la atmosfera"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
2.1.1. Características de maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes						
2.1.2. Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas						
2.1.3. Descripción de la actividad ganadera del sector agropecuario						
2.1.4. Descripción de las actividades de la industria petrolera						
2.2. Monitoreos de parámetros normados y específicos establecidos en autorizaciones						
2.3. Registro de emisiones anuales a la atmósfera						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A3. Tablas de la **sección III** "**Registro de descargas de contaminantes en el agua: a cuerpos de agua (emisiones) y transferencias (alcantarillado), tratamiento por terceros que tengan emisiones o transferencias**" de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
3.1. Fuentes de extracción y aprovechamiento de agua						
3.2. Descarga de aguas residuales						
3.3. Tratamiento y otras fuentes de abastecimiento						
3.4. Registro de parámetros, emisiones y transferencias en descargas de aguas residuales						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A4. Tablas de la **sección IV "Informe anual de generación, manejo de residuos peligrosos y suelos contaminados y reporte anual de transferencia de residuos peligrosos"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
4.1. Informe de generación, almacenamiento y manejo por el propio generador de residuos peligrosos						
4.2. Transferencia de residuos peligrosos						
4.3. Informe del manejo de residuos peligrosos de empresas prestadoras de servicios						
4.4. Seguimiento a las actividades de los Planes de Manejo de Residuos Peligrosos						
4.5. Tratamiento de suelos contaminados						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales

EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A5. Tablas de la **sección V "Registro de emisiones y transferencia de contaminantes (RETC) y prevención de la contaminación"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento						
5.2. Emisiones y Transferencias de Sustancias RETC por operación normal y eventos programados o no programados						
5.3. Información específica sobre manejo y/o disposición final de Residuos Peligrosos o de tratamiento de aguas residuales que contengan Sustancias RETC						
5.4. Acciones de prevención realizadas en la fuente						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales
EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Recuadro A6. Tablas de la **sección VI** "**Registro de emisiones de gases o compuestos de efecto invernadero"** de la COA contra los tipos de sujetos obligados a reportar.

	RETC			LGPGIR	RENE	
	FFJF	GGRP	DACN	EMRP	Instalación	Consolidado
6.1 Registro de gases o compuestos con efecto invernadero						

FFJF: Fuente Fija de Jurisdicción Federal
GGRP: Gran Generador de Residuos Peligrosos
DACN: Descargas de agua en cuerpos receptores que sean aguas nacionales
EMRP: empresa de manejo de residuos peligrosos
Instalación: establecimiento que reporta al RENE por establecimiento
Consolidado: corporativo que reporta el RENE información consolidada

Considerando solo el tipo de procesos que existen en los 9 subsectores correspondientes al sector de Industria de Tratamiento de Residuos Peligrosos, la aplicación habilitará las siguientes tablas:

1.-Obligatorias: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4.1, 1.4.2, 2.1.1, 2.1.2, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2, 3.4, 4.1, 4.2, 4.3
2.- Opcionales: 1.1.2, 1.2.1, 1.3.1, 1.4.3, 3.3, 4.4, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6

En algunos subsectores, varias tablas que son obligatorias pudieran aparecer como opcionales y viceversa, además pudiera habilitarse un juego diferente de tablas si el establecimiento cae dentro de más de una clasificación como sujeto obligado y/o está en una situación particular.

DATOS DE REGISTRO

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección, se reportan los datos generales del establecimiento, así como las autorizaciones otorgadas por la SEMARNAT, para ello es necesario contar con una copia simple de los documentos oficiales de la empresa y del representante legal, que se detallan como documentos de soporte y de referencia en el siguiente recuadro, con la finalidad de que la información que se capture en la COA, sea verídica, confiable y actualizada.

Recuadro B. Información requerida para reportar el apartado de Datos de Registro

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
Identificación del establecimiento	• Año que se reporta • Nombre o razón social vigente • RFC • Nombre comercial • Número de Registro ambiental (NRA) • Datos del último cambio de razón social (fecha, NRA y/o nombre anterior • Registro único de personas acreditadas (RUPA) • Principal actividad económica del establecimiento • Clave del sistema de Clasificación Industrial de América del Norte (SCIAN)	• Registro Federal de Contribuyentes, RFC de la empresa • CURP del representante legal • Escritura pública • Número de Registro Ambiental, NRA otorgado por la SEMARNAT • RUPA otorgado por la Secretaría de la Función Pública si es que se tiene	• Año de actividades incorrecto, ⚠ Éste corresponde a las operaciones realizadas el año inmediato anterior, es muy importante actualizarlo • Nombre erróneo • Cambio de razón social, sin informar a la SEMARNAT. ⚠ En este caso, acudir a la SEMARNAT para solicitar la actualización de la LAU o la LF y el NRA, este último solo si el RFC cambió.
Autorizaciones del establecimiento	• En materia de atmósfera. # de Licencia ambiental Única (LAU) o # de licencia de funcionamiento (LF) • Aprovechamiento de aguas nacionales.(# de	• Licencia ambiental única (LAU), otorgada por la SEMARNAT otorgada a fuentes fijas de jurisdicción Federal • Licencia de funcionamiento otorgada por la SEMARNAT otorgada a fuentes fijas de	• No. de LAU o LF otorgada por otra autoridad, ⚠ se deberá de registrar sólo si fue otorgada por la SEMARNAT. Éstas solo se entregan a establecimientos de competencia federal en materia de atmósfera • Las empresas transportistas o de destino final de residuos no cuentan con autorización de la SEMARNAT o las

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	autorización en concesión o asignación, dependencia emisora, volumen autorizado (m^3) • Descarga de aguas residuales (# de permiso, dependencia emisora, permiso de volumen de descarga (m^3) • Generación de Residuos Peligrosos (# de registro de generador) • Manejo de Residuos Peligrosos (# de autorización para la prestación del servicio, tipo de servicio autorizado)	jurisdicción Federal • Título de concesión o asignación otorgado por la Comisión Nacional del Agua • Permiso de descarga de aguas residuales otorgado por la CONAGUA Comisión Nacional del Agua • Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017) • Autorización como prestador de servicio de manejo de residuos peligrosos otorgada por la SEMARNAT	autorizaciones no están vigentes • Los números de autorización especificados por el prestador del servicio de manejo de residuos no existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo de residuos, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT • Los números de autorización especificados por el establecimiento para el tratamiento de suelos no existen o no están vigentes • El # de Registro de Generador (de residuos) corresponde al # de bitácora con que fue ingresado el trámite de Registro de Generador de Residuos Peligrosos (clave SEMARNAT-07-017)
Representantes legales o persona física obligada del establecimiento	• Nombre y firma • CURP • Teléfonos • Correos electrónicos	• Firma electrónica que otorga el Sistema de Administración Tributaria (SAT) • Datos personales de el o los representantes legales	• Solo debe proporcionarse más de un representante legal en los casos en los que el poder notarial otorgado por la empresa requiera que la firma en la presentación de trámites sea de forma mancomunada
Domicilio del establecimiento	• Dirección (calle, # exterior, interior, colonia, CP, localidad, municipio, delegación, entidad federativa, teléfonos, correos electrónicos) • Domicilio y otros medios para oír y recibir notificaciones (mismos campos que para el domicilio) • Uso exclusivo de la SEMARNAT	• Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público • Correo electrónico, de preferencia el institucional u oficial	• Error en la dirección • Teléfonos y correos electrónicos incorrectos ⚠ La SEMARNAT informa a los establecimientos de asuntos relacionados con el reporte de la COA a través de estos medios, por eso es muy importante poner los correctos

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	para dirección y domicilio (tipo de vialidad, tipo de asentamiento humano, nombre del asentamiento humano)		
Ubicación geográfica	• Coordenadas geográficas del domicilio (latitud norte y latitud oeste en grados, minutos y segundos, altura respecto al nivel del mar en metros) • Universal Transversal de Mercator (UTM) (X, Y, Zona UTM, DATUM)	• Cartas topográficas de INEGI escala 1:50 000 • Clave de catastro o cualquier otra autorización que la autoridad competente haya otorgado y que contenga las coordenadas geográficas o UTM • Espacio digital geográfico de la SEMARNAT http://infoteca.la SEMARNAT.gob.mx/ website/Retc/retc/vie wer.htm	• Error u omisión del registro de coordenadas geográficas
Datos del personal del establecimiento	• # total de empleados administrativos • # total de obreros en planta • # de empleados para el cuidado del ambiente (empleados verdes[1]), actividad realizada por el empleado verde	• Nómina de la empresa • Alta ante la secretaría de Hacienda y Crédito Público	• Omisión de datos de número de empleados • Omisión del dato de semana de trabajo en planta
Tipo de operación que tuvo el establecimiento	• Tipo de operación (marcar opción: año completo, operó parcialmente, solo actividades de mantenimiento, operó de forma intermitente, No operó) • Si no se operó el año completo, indicar el período de actividades	• Bitácora de operación • Programas de mantenimiento	• Omisión del dato de horas y/o semanas trabajadas

Parte del apartado	Información que se reporta	Documentos de soporte y referencias	Errores comunes y aclaraciones importantes
	(fecha inicial, fecha final) • Horas y semanas de trabajo (actividad principal) en planta (# de horas y semanas) • Fecha de inicio de operación de la planta (día, mes, año)		
Capital, matriz y/o corporativo asociado al establecimiento	• Participación del capital (marcar opción: solo nacional, mayoría nacional, mayoría extranjero, solo extranjero) • Nombre de la cámara o asociación a la que pertenece y # de registro de la misma • Datos de la compañía matriz o corporativo (nombre, país, estado o provincia, # Dun & Brandstreet) • Listado de instalaciones consideradas en el reporte consolidado[2] de compuestos y gases de efecto invernadero • Anexar el dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE	• Acta constitutiva de la empresa • Registro ante cámaras o asociaciones. Si hay más de una especificar la que sea más relevante • Dictamen de verificación conforme al art 16 del Reglamento de la LGCC en Materia de RENE • El número Dun & Brandstreet es un código de nueve dígitos que identifica y enlaza a todas las compañías de la base de datos dispersas en el mundo, se puede buscar en la documentación de la empresa • Inventario de instalaciones • Para el reporte consolidado se debe incluir los nombres de las instalaciones, sucursales, locales y lugares donde se almacenan mercancías o sitios que reportan compuestos y gases de efecto invernadero que se incluyen en éste	

Notas generales

Nota 1: En este nuevo formato, existe la opción de compartir la información proporcionada con el INEGI para fines estadísticos, la aplicación preguntará al usuario si lo autoriza o no.

Nota 2: En este nuevo formato, el registro de todas las autorizaciones se hace en esta sección y no en las que son destinadas a información técnica como la 3 y 4 como lo pedía el formato anterior

Notas particulares

[1] Los **empleados verdes** son aquellos que realizan actividades que contribuyen substancialmente a preservar y/o restablecer la calidad del medio ambiente, cuyas actividades pueden incluir: medir, controlar o disminuir emisiones de contaminantes atmosféricas (EA), medir, controlar, disminuir o tratar aguas residuales (AR), medir controlar, disminuir, tratar, manejar o trasladar residuos sólidos, peligrosos y de manejo especial (RE), medir, prevenir y controlar radiación (RA), investigación y desarrollo (estudios o proyectos), enfocadas a la reducción de emisiones (aire, agua, suelo), residuos (peligrosos, sólidos municipales, manejo especial) (EP) y otras actividades de protección ambiental (OP)

[2] El **reporte consolidado** de emisiones de compuestos y gases de efecto invernadero, solo aplica para los Sectores de transporte, agropecuario, residuos y comercio y servicios.

SECTOR DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS

La información relativa a los diferentes subsectores, se ha agrupado conforme la organización de los 9 del sector más otro los servicios auxiliares generales, al principio de la información propia de cada subsector se dan esquemas de plantas que emplean, al menos de forma principal, un proceso perteneciente a éste aunque se encuentre rodeado de otros pertenecen a algún otro, la integración de diferentes procesos (físicos, químicos, fisicoquímicos, térmicos etc.) en una planta o centro de tratamiento de RPs para lograr dar un tratamiento efectivo es común y necesaria, la clasificación de estos procesos muchas veces solo es con fines administrativos o para empezar a estudiar lo que se hace en este importante sector.

Después de los esquemas antes mencionados, se abordan descripciones más breves de operaciones o técnicas de tratamiento de RPs de diferentes tipos, con el fin de ampliar el panorama de cada subsector, varias de éstas se pueden integrar en una instalación para dar tratamiento a una gama, determinada por cuestiones técnicas y económicas, de RPs en una secuencia que se determina para cada caso, cuyo resultado puede ser desde la simple eliminación de sus características de peligrosidad) hasta la generación de productos útiles a partir de ellos y/o el reciclado de parte (o todos) sus materiales.

Algunos de los esquemas de procesos antes mencionados, incluyen varias de las técnicas (también referenciadas), algunos de ellos son en sí, una “técnica” completa aunque técnicamente son en sí todo un proceso y por lo general conforman toda una instalación o planta (como la gasificación o la pirolisis).

La serie de técnicas y esquemas de procesos en esta guía son una muestra los existentes actualmente en el mundo aunque no todos están presentes en México, por lo que el siguiente recuadro ayuda a establecer una correspondencia entre éstos y los catalogados en el formato de la Cédula de Operación Anual.

Recuadro 1. Relación entre la información incluida en esta guía, el subsector en donde se puede incluir y las claves presentes en la COA con las que se relaciona

Técnicas incluidas en esta guía	CA del subsector	Clave en la COA	Nombre de la técnica en COA
Esterilización	LT	OMT1	
Incineración	LT	INC	Incineración
Desinfección química	LT	OMT1	
Flotación por aire	LU	TF16	Flotación
Centrifugación	LU	TF4	Centrifugación
Filtración (común)	LU	TF15	Filtración
Ósmosis inversa	LU	TF17	Ósmosis inversa
Mircrofiltración	LU	OMT1	
Ultrafiltración	LU	TF19	Ultrafiltración
Nanofiltración	LU	OMT1	

Técnicas incluidas en esta guía	CA del subsector	Clave en la COA	Nombre de la técnica en COA
Sedimentación	LU	TF18	Sedimentación
Cribado	LU	TF6	Cribado
Coagulación y floculación	LU	TF5	Coagulación
Coagulación y floculación	LU	TQ7	Coagulación-Floculación
Extracción (con fluidos)	LU	OMT1	
Lavado con gas	LU	TQ6	Absorción
Lavado con vapor	LU	TQ6	Absorción
Adsorción con carbón activado	LU	OMT1	
Destilación	LU	TF7	Destilación
Evaporación	LU	TF12	Evaporación
Cristalización por fusión (enfriamiento)	LU	OMT1	
Cristaización eutéctica por fusión	LU	OMT1	
Resinas adsorbentes	LU	OMT1	
Extracción con solventes	LU	TF14	Extracción con solvente
Extracción con fluidos supercríticos	LU	OMT1	
Diálisis	LU	TF8	Diálisis
Electrodiálisis	LU	TF9	Electrodiálisis
Espesado de lodos	LU	TF11	Espesado de lodos
Afrones de gas coloidal	LV	OMT1	
Soluciones ligantes de metales	LV	OMT1	
Clorinolisis	LV	OMT1	
Deshalogenación	LV	OMT1	
Deshalogenación catalítica	LV	OMT1	
Deshalogenación electroquímica	LV	OMT1	
Oxidación electrolítica (hidrocarburos)	LV	OMT1	
Oxidación electrolítica (otros)	LV	OMT1	
Hidrólisis	LV	OMT1	
Intercambio iónico con resinas	LV	TF10	Encapsulado
Intercambio iónico y adsorción con resinas	LV	TF10	Encapsulado
Neutralización	LV	TQ2	Neutralización
Oxidación química avanzada	LV	OMT1	
Oxidación con fluidos supercríticos	LV	OMT1	
Polimerización	LV	TQ1	Estabilización o solidificación
Polimerización	LV	TF10	Encapsulado
Precipitación	LV	TQ4	Precipitación
Reducción química	LV	TQ5	Reducción
Absorción	LV	TQ6	Absorción
Lodos activados	LW	OMT1	

Técnicas incluidas en esta guía	CA del subsector	Clave en la COA	Nombre de la técnica en COA
Lagunas aerobias	LW	OMT1	
Digestión aerobia	LW	TB1	Digestión aerobia
Filtros percoladores	LW	OMT1	
Filtros de pretratamiento	LW	OMT1	
Biodiscos	LW	OMT1	
Reactores de lecho compacto	LW	OMT1	
Compostaje	LW	OMT1	Para el caso de RPs (no suelos).
Compostaje	LW	B1, B3, B5	Bioremedación por biopilas, en sitio, a un lado y fuera de
Compostaje	LW	B2, B4, B6	Bioremeddiación por landfarming en el sitio contaminado, a un lado o fuera de él
Digestión anaerobia	LW	OMT1	
Reactor anaerobio de contacto	LW	OMT1	
Filtros anaerobios	LW	TB2	Filtros anaerobios
Estanques anaerobios	LW	OMT1	
Estanques facultativos	LW	OMT1	
Tratamiento de hongos y bacterias	LW	OMT1	
Biosorción	LW	OMT1	
Tratamiento enzimático	LW	OMT1	
Incineración	LX	INC	Incineración
Pirólisis	LX	TTT1	Pirolisis
Gasificación (conversión térmica)	LX	TTT2	Gasificación
Oxidación con sales fundidas	LX	OMT1	
Incineración con IR	LX	INC	Incineración
Incineración con hornos eléctricos	LX	INC	Incineración
Vidrio fundido	LX	TQ1	Estabilización o solidificación
Plasma térmico	LX	TTT3	Plasma
Formulación de combustibles alternos	LY	CP2	Otros
Desorción térmica	LY	TTT4	Desorción térmica directa
Desorción térmica	LY	TTT5	Desorción térmica indirecta
Formulación de combustibles alternos	LY	RE1 a RE5	Recuperación de energía (según en donde se queme)
Extracción	M0	F1	Extracción de vapores en el sitio contaminado
Extracción	M0	Q1	Oxidación química a un lado del sitio contaminado
Aireación de suelos	M0	F1	En el sitio contaminado
Lavado o enjuague del suelo	M0	FQB1 a FQB10	Varía según la clave específica, incluye lavado in situ, ex situ, centrifugación, oxidación química, bioremediación.

Técnicas incluidas en esta guía	CA del subsector	Clave en la COA	Nombre de la técnica en COA
Vitrificación	M0	V1, V2	En sitio contaminado, a un lado de
Vitrificación	M0	FQB11	Encapsulamiento a un lado del sitio contaminado
Vitrificación	M0	FQB12	Encapsulamiento fuera del sitio contaminado
Solidificación/estabilización	M0	FQB13	Estabilización o solidificación a un lado del sitio contaminado
Solidificación/estabilización	M0	FQB14	Estabilización o solidificación fuera de sitio contaminado
Electrocinética	M0	OMT1	
Bioremediación mejorada	M0	FQB4, FQB7 y FQB8	Varía según la clave específica, generalmente se combina con el lavado de suelos
Bioremediación mejorada	M0	FB1	Bioventeo en el sitio contaminado
Bioremediación mejorada	M0	FB2	Bioventeo-extracción de vapores en sitio el contaminado
Fitoremediación de suelos	M0	OMT1	
cultivo de tierra	M0	B2, B4, B6	Bioremediación por landfarming en el sitio contaminado, a un lado o fuera de él
oxidación/reducción química de contaminantes (suelos)	M0	Q1, Q3	Oxidación química a un lado del sitio contaminado o fuera de él
oxidación/reducción química de contaminantes (suelos)	M0	FQB5 a FQB8	Varía según la clave específica, generalmente se combina con el lavado de suelos
oxidación/reducción química de contaminantes (suelos)	M0	FQB15 y FQB16	Reducción en medio ácido a un lado y fuera del sitio contaminado
neutralización de suelos	M0	Q2 y Q4	Neutralización química a un lado del sitio contaminado o fuera de él
desorción térmica (para suelos)	M0	T1 a T3	Desorción térmica indirecta, a un lado del sitio o en él

Aunque varias de las operaciones, técnicas y procesos que se incluyen en esta guía no tienen un referente directo en la COA y se clasifican como OMT1 (otros tratamientos) no se han querido eliminar ya que, si bien no puede asegurarse que se empleen en México, se considera probable que si se usen o que muy pronto sean implementados en el país y por tanto, incluidos en los catálogos de claves de la COA. También se puede observar que algunas técnicas aparecen con más de una clave y que la misma engloba a más de una técnica; esto, se debe a la gran diversidad en la composición de los residuos peligrosos y todas las posibles combinaciones en que pueden aplicarse las técnicas disponibles para tratarlos.

Ya que en la industria en general, es probable que se tengan equipos de combustión en donde los gases producidos dependen (principalmente) del combustible usado, en el anexo III de esta guía se muestra una recopilación de los contaminantes característicos producidos según éste, de acuerdo con la base de datos SPECIATE 4.2 de la EPA, cuándo en el texto se haga la referencia "gases de combustión que dependen del combustible utilizado", la especiación de éstos se puede consultar en dicho anexo. En el anexo II se pueden consultar los factores de emisión del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4, N_2O).

Los procesos productivos que se describen en esta guía tienen propósitos ilustrativos siendo responsabilidad del usuario reportar el proceso que corresponda a su instalación con los detalles que este contiene

A continuación se presentan los principales errores identificados en las Secciones de las COAs reportadas por el Sector de Tratamiento de Residuos Peligrosos del 2005 al 2009:

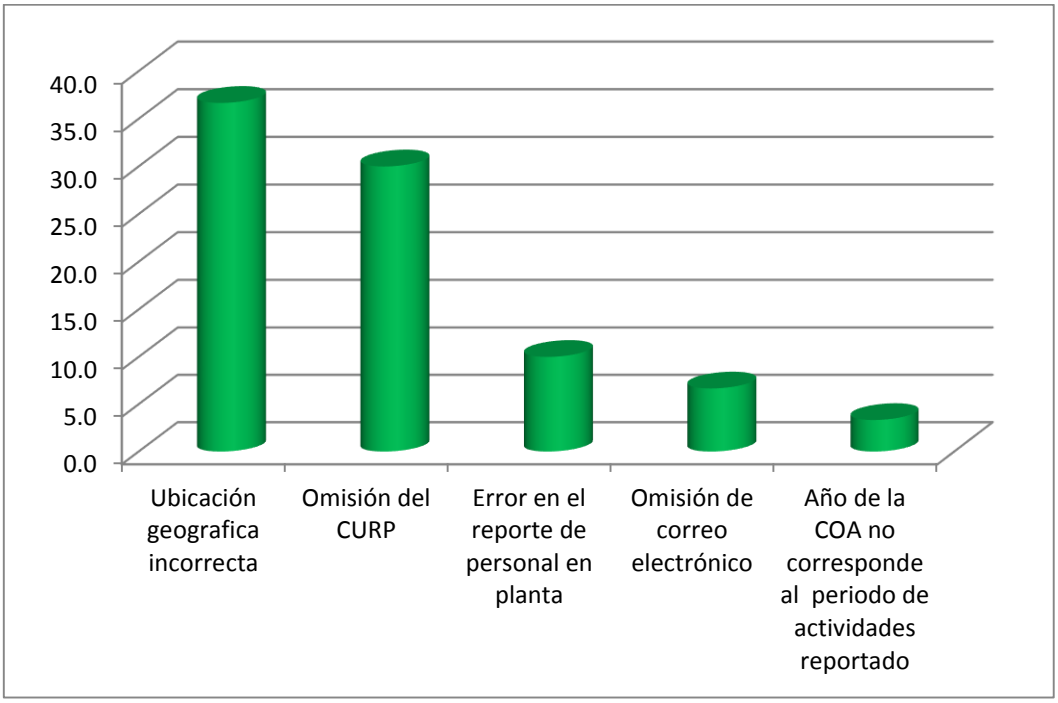


Figura 1. Errores más frecuentes en Datos de Registro de la COA (%)

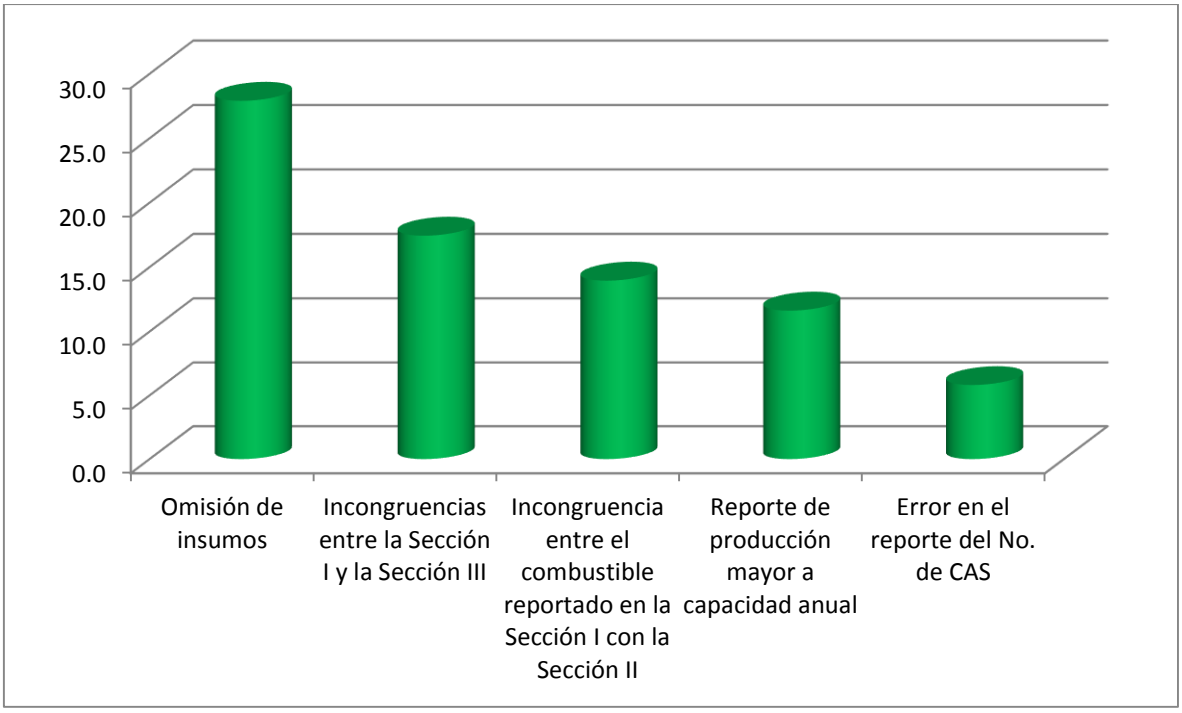


Figura 2. Errores más frecuentes en la Sección I de la COA (%)

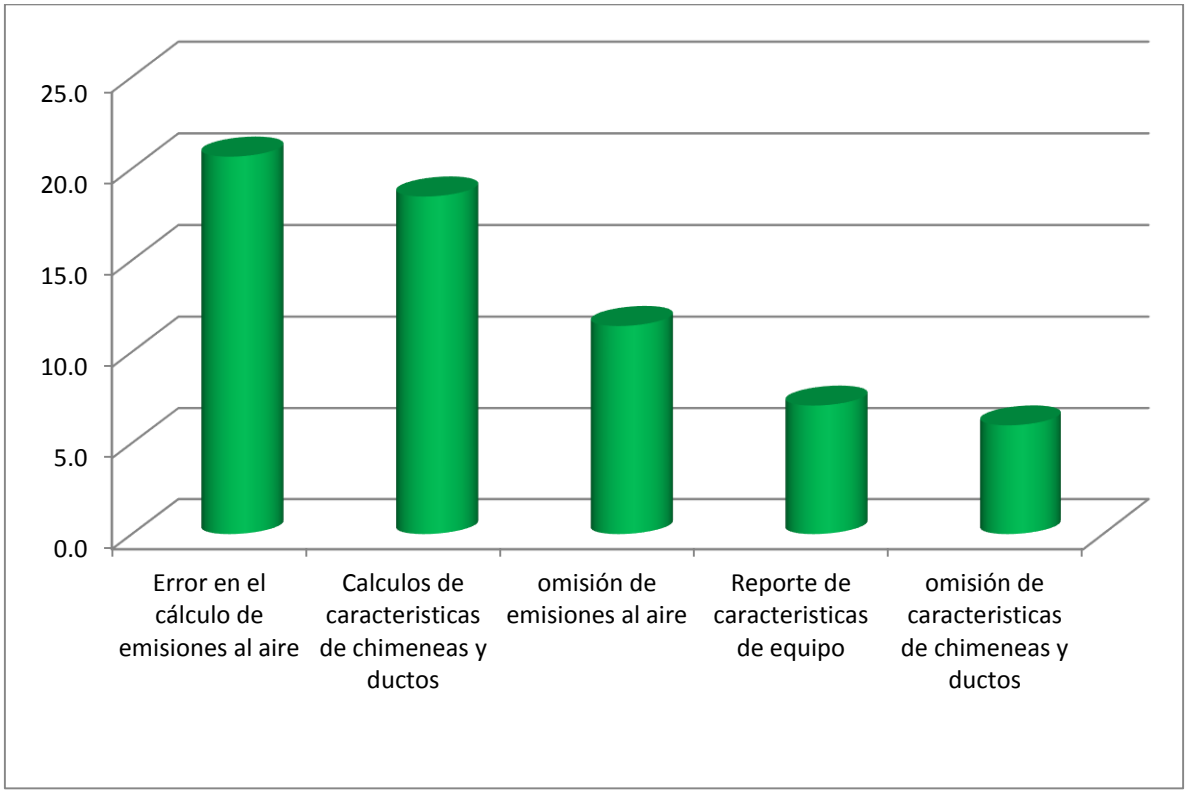


Figura 3. Errores más frecuentes en la Sección II de la COA (%)

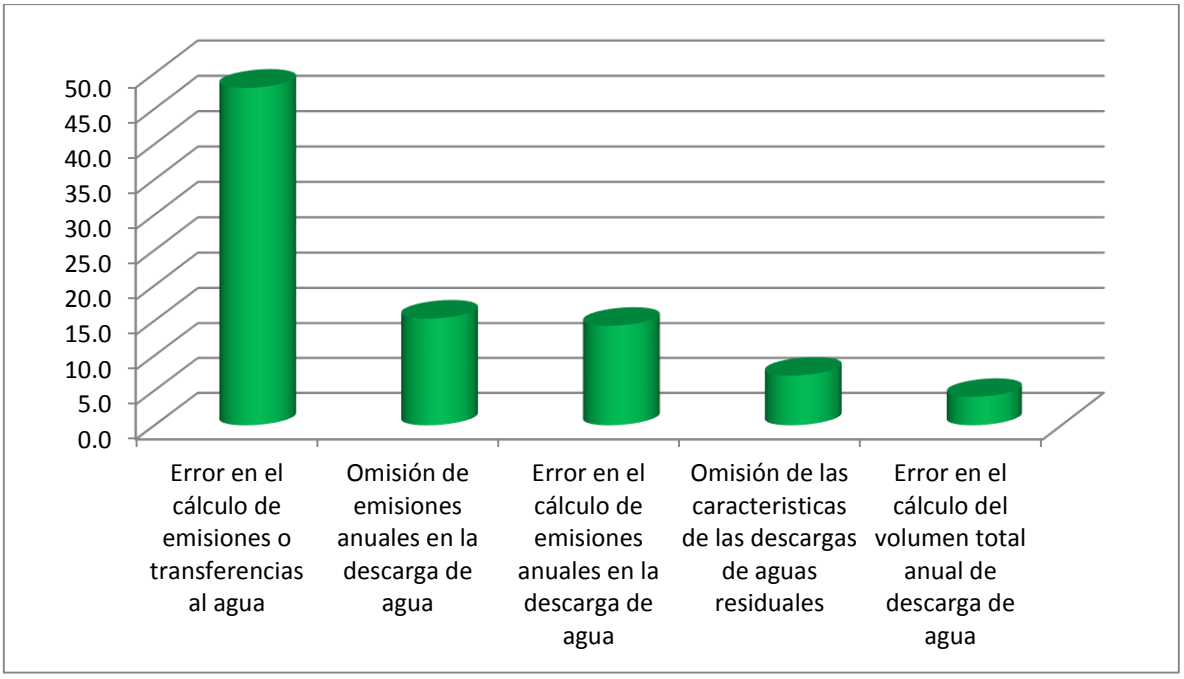


Figura 4. Errores más frecuentes en la Sección III de la COA (%)

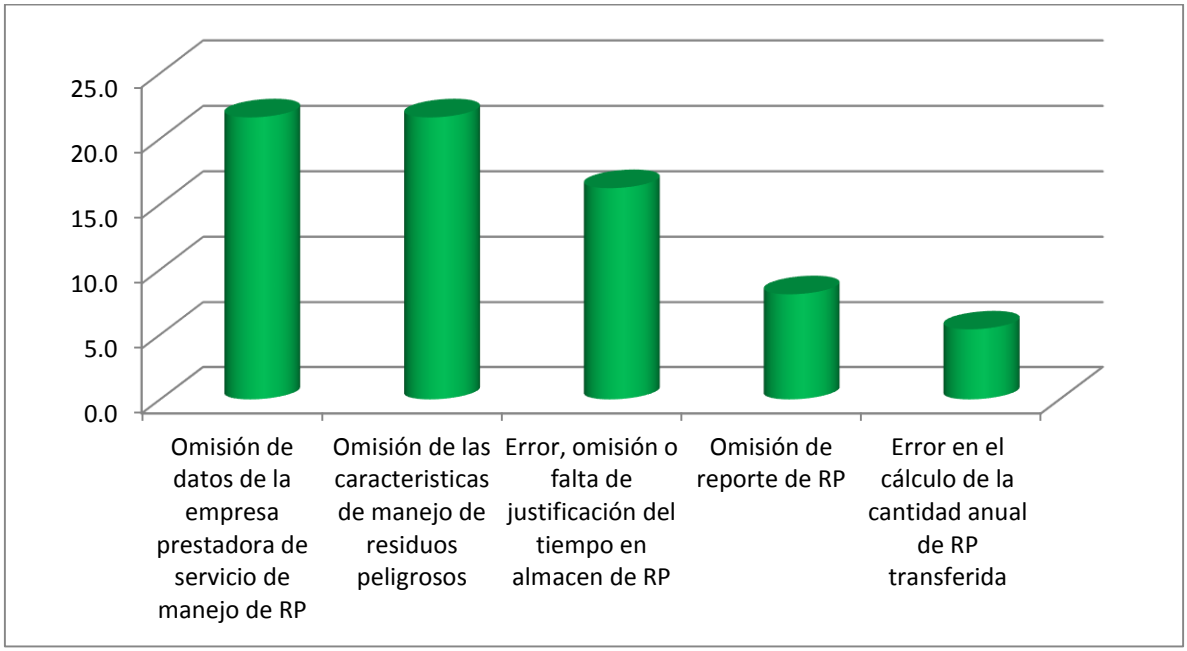


Figura 5. Errores más frecuentes en la Sección IV de la COA (%)

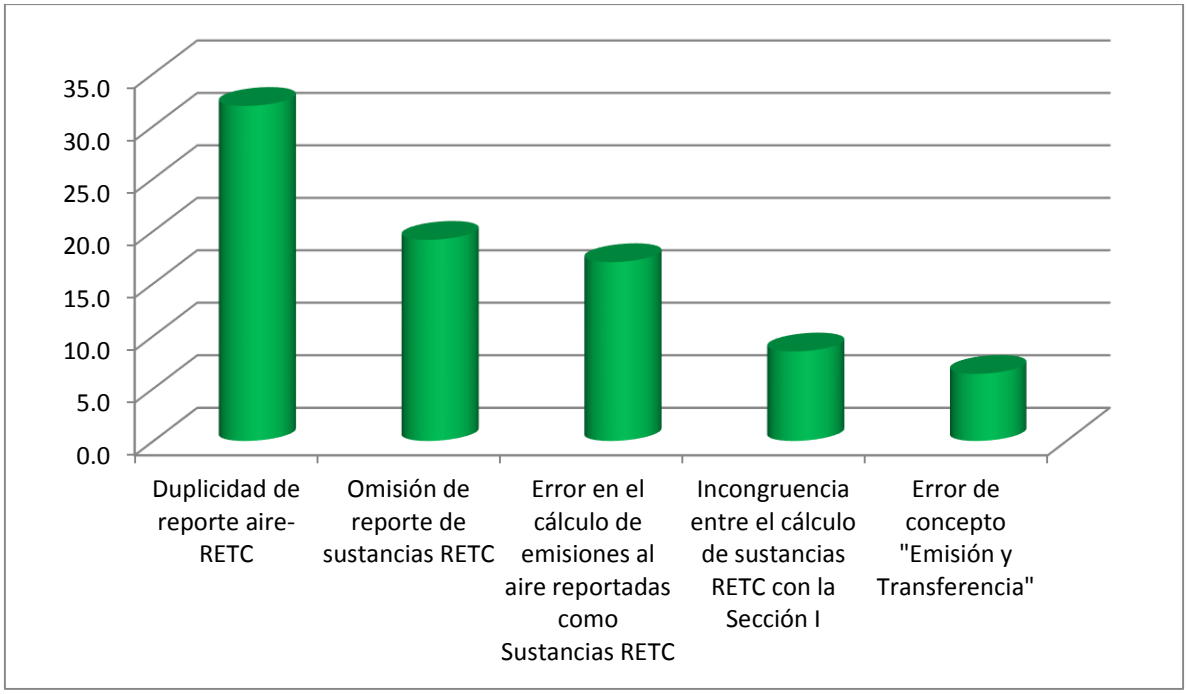


Figura 6. Errores más frecuentes en la Sección V de la COA (%)

Descripción General de los Procesos del Sector

LOS RESIDUOS EN MÉXICO

En esta parte del documento, se da una perspectiva general de lo que representan los residuos en México, ya que esta información es la que sirve de contexto para el esfuerzo que se ha realizado para manejarlos adecuadamente y del cual, el sector de residuos peligrosos es una parte importante.

Residuos en México. La industrialización, el gran crecimiento de la población y el aumento en los patrones de consumo por habitante en México durante el siglo XX, derivó en un incremento exponencial en el consumo de materias primas y energía, como consecuencia, los problemas ambientales como la contaminación atmosférica, del agua y la generación de residuos se agravaron (SEMARNAT, 2008).

El problema de los residuos se hizo más agudo por la falta de consciencia y conocimiento para disponer adecuadamente de ellos, afectando al ecosistema y a la salud humana, en función de sus características y origen en México existen 3 tipos de residuos, los residuos sólidos urbanos, los de manejo especial y los peligrosos (SEMARNAT, 2008).

Los residuos sólidos urbanos son aquellos que se generan en casas habitación, establecimientos y actividades en la vía pública, como restos de alimentos, envases o embalajes, siempre y cuando tengan características “domiciliarias” y no pertenezcan a otra clasificación (SEMARNAT, 2008).

Los residuos de manejo especial son todos aquellos que no son peligrosos ni sólidos urbanos, también se les considera así a los producidos por grandes generadores de residuos sólidos urbanos por el volumen, algunos ejemplos son (algunos de) los desechos de la industria automotriz, electrónica e informática, los de actividades pesqueras, agrícolas, ganaderas, silvícolas, forestales, los generados por la construcción, mantenimiento y demolición entre otros (SEMARNAT, 2008).

Los residuos peligrosos son todos aquellos que al ser evaluados reúnan una o más características de "peligrosidad" como corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad o propiedades biológico infecciosas (CRETIB).

Residuos peligrosos en México. El desarrollo de la tecnología y de la industria química es un factor importante en el desarrollo de la economía del país y de la mejora en la calidad de vida de la población, a nivel mundial se han identificado aproximadamente 12 millones de sustancias químicas diferentes, de las cuales 70,000 se encuentran en el mercado para realizar múltiples funciones, como controlar plagas, preservar alimentos, generar energía, proteger superficies entre muchas otras más (SEMARNAT, 2008).

Sin embargo, su uso también está asociado a la generación de residuos peligrosos que pueden causar un sinfín de afectaciones a la salud humana y al medio ambiente si no se manejan adecuadamente. En México se manejan unas 100,000 sustancias químicas en diversas actividades productivas, de las cuales se estima que entre 1,000 y 2,000 son peligrosas, en la figura siguiente se detalla la producción de sustancias químicas en México para el año 2006 (SEMARNAT, 2008).

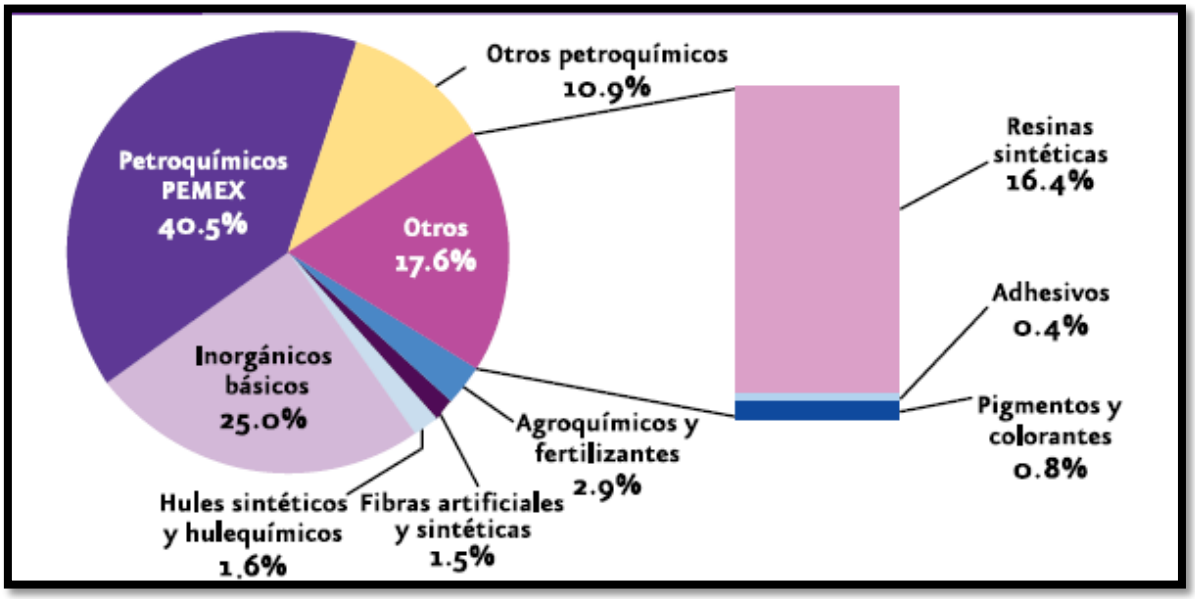


Figura 7. Producción de sustancias químicas en México para el año 2006, tomado de (ANIQ, 2007)

Estimación de generación de residuos peligrosos

El INE en 1994 realizó los primeros estimados de este tipo de residuos en el país, usando información proporcionada por empresas que les daban tratamiento, actualmente se ha estimado que en el período del 2004 al 2008 se produjeron un total de 1,025,128 toneladas, según los reportes de 27,465 empresas incorporadas al Patrón de Generación de Residuos Peligrosos (PGRP) aunque esta cantidad no es una cantidad total puestos que el PGRP no incluye a todas las empresas que los producen y solo reportaron para el momento de hacer este análisis 27 delegaciones estatales de la SEMARNAT, faltaron Jalisco, Baja California, Sinaloa, Guanajuato y Tamaulipas (SEMARNAT, 2008).

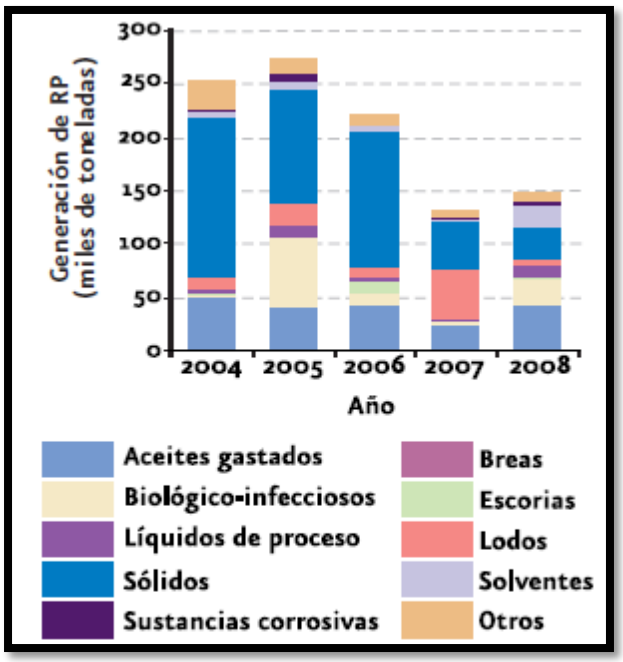


Figura 8. Volumen de generación de residuos peligrosos reportado por las empresas incorporadas al PGRP del 2004 al 2008 (SEMARNAT, 2008)

En la figura 8 se puede ver con detalle la generación de residuos peligrosos por año y tipo.

Uno de los residuos más peligrosos producidos por diversas actividades en México son los aceites gastados, con casi el 30% para el 2008, después están los sólidos con poco más del 20% para el mismo año (SEMARNAT, 2008).

Para años anteriores la generación de residuos peligrosos sólidos muestra proporciones mayores.

En la figura 9 se puede ver la proporción de los diferentes tipos de residuos peligrosos producidos en el 2008

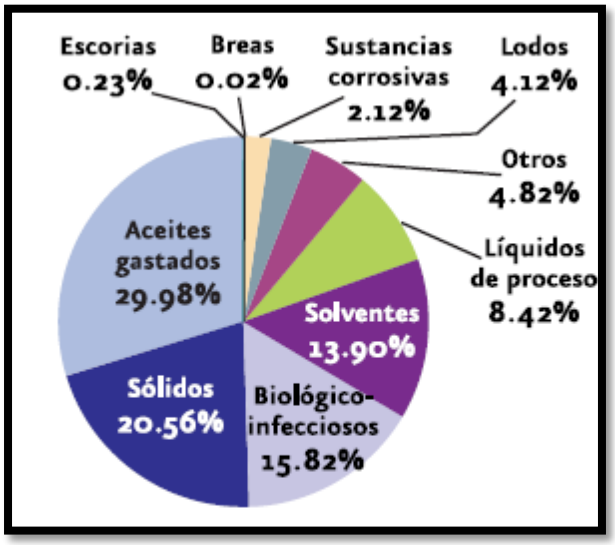


Figura 9. Volumen de generación de residuos peligrosos reportado por las empresas incorporadas al PGRP del 2008 (SEMARNAT, 2008)

Distribución de la generación de residuos peligrosos en México

En cuanto a la distribución de la generación de residuos peligrosos en México, existen grandes diferencias entre los estados, mismas que tienen que ver con las actividades económicas prevalecientes y el grado de desarrollo de éstos (SEMARNAT, 2008).

La generación de residuos peligrosos en el 2008 se centró en la zona metropolitana del valle de México (ZMVM) con el 31% del volumen total generado, Chihuahua con el 17%, contrastando drásticamente con estados como Morelos, Colima y Yucatán que solo aportaron en conjunto el 0.2%, en la figura siguiente se puede apreciar la generación de toneladas de residuos peligrosos por estado (SEMARNAT, 2008).

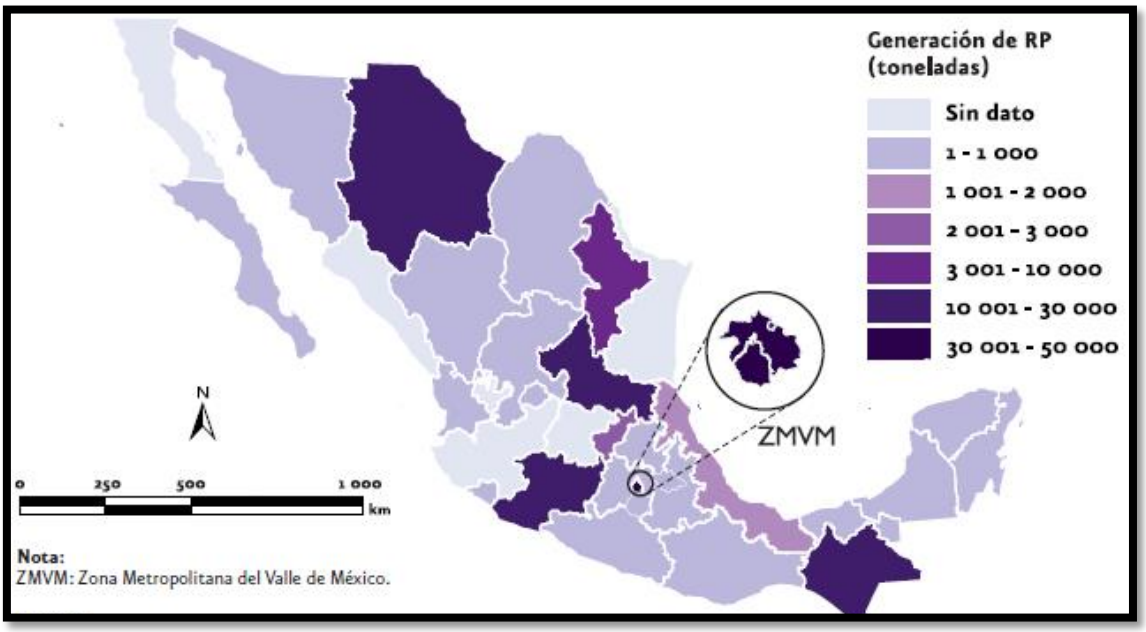


Figura 10. Volumen de generación de residuos peligrosos reportado por las empresas incorporadas al PGRP por estado (SEMARNAT, 2008)

Residuos biológicos infecciosos en México

De todos los residuos peligrosos producidos, los biológicos infecciosos son de particular interés para el estado Mexicano por los riesgos que representan a la salud, en el 2008 fueron aproximadamente el 16% en peso de los residuos peligrosos generados (ver figura 4) con 23,383 toneladas, de éstas la zona metropolitana del valle de México y el estado de Chiapas generaron el 98% del total, por tipo de residuo biológico infeccioso, el 54% fue de “no anatómicos”, el 40% de patológicos, 4.8% de objetos punzocortantes, 0.9 de sangre y 0.3 de cultivos y cepas. En la figura siguiente se puede apreciar la generación de residuos biológicos infecciosos por estado del año 2008 (SEMARNAT, 2008).

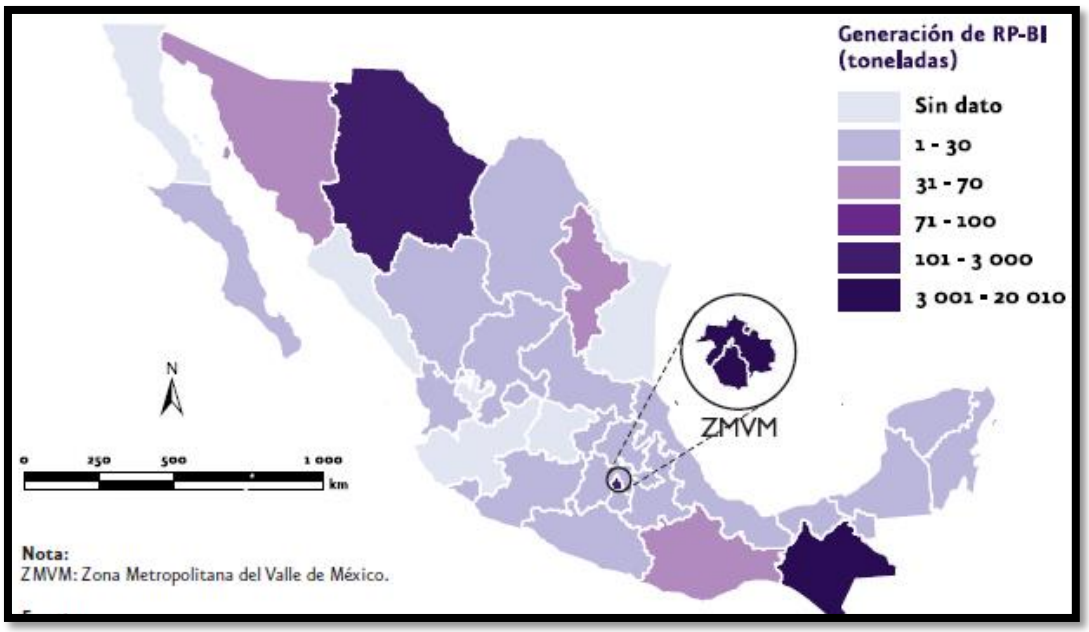


Figura 11. Volumen de generación de residuos biológicos infecciosos reportado por las empresas incorporadas al PGRP por estado (SEMARNAT, 2008).

Manejo de residuos peligrosos

Éste incluye acciones como la minimización de la generación, el reciclaje, reúso, tratamiento para reducir o eliminar su peligrosidad y el confinamiento adecuado, las primeras 3 acciones son responsabilidad directa de la empresa que los genera, el tratamiento de residuos peligrosos puede hacerse también en empresas especializadas, entre 1999 y 2008 se registraron 399 empresas dedicadas al manejo de residuos peligrosos con una capacidad instalada de 14.7 millones de toneladas, el incremento en la capacidad instalada autorizada, fue principalmente en el área de reciclaje, en la figura 7 se puede el cambio en la capacidad instalada autorizada para el manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT, 2008).

Respecto a la distribución de las empresas que tratan residuos peligrosos en México también se observa una gran heterogeneidad, el 78.2% se concentro en los estados de Nuevo León (29.2%), Tabasco (17.2%), Estado de México (13.6%), Tamaulipas (11.2%) y Veracruz (7%), mientras que estados como Zacatecas, Yucatán, y Nayarit tenían una capacidad inferior las 7 toneladas cada uno, en la figura 8 se puede ver el detalle por estado (SEMARNAT, 2008).

Respecto a la infraestructura para la recolección y transporte de residuos peligrosos en el periodo del 2008 se concentró en el estado de Tamaulipas con el 98.1% del total mientras que el estado de Colima no tuvo capacidad alguna, en la figura 9 se puede ver el detalle por estado (SEMARNAT, 2008).

Para el manejo de residuos biológicos infecciosos, durante el periodo entre 1999 a 2008 se tuvo una infraestructura para tratar más de 103,000 toneladas en la mayoría

de las entidades federativas, sin embargo Guerrero, Nayarit, Querétaro, Tlaxcala y Chiapas no reportaron empresas dedicadas a su manejo, en la figura 10 se puede ver el detalle por estado (SEMARNAT, 2008).

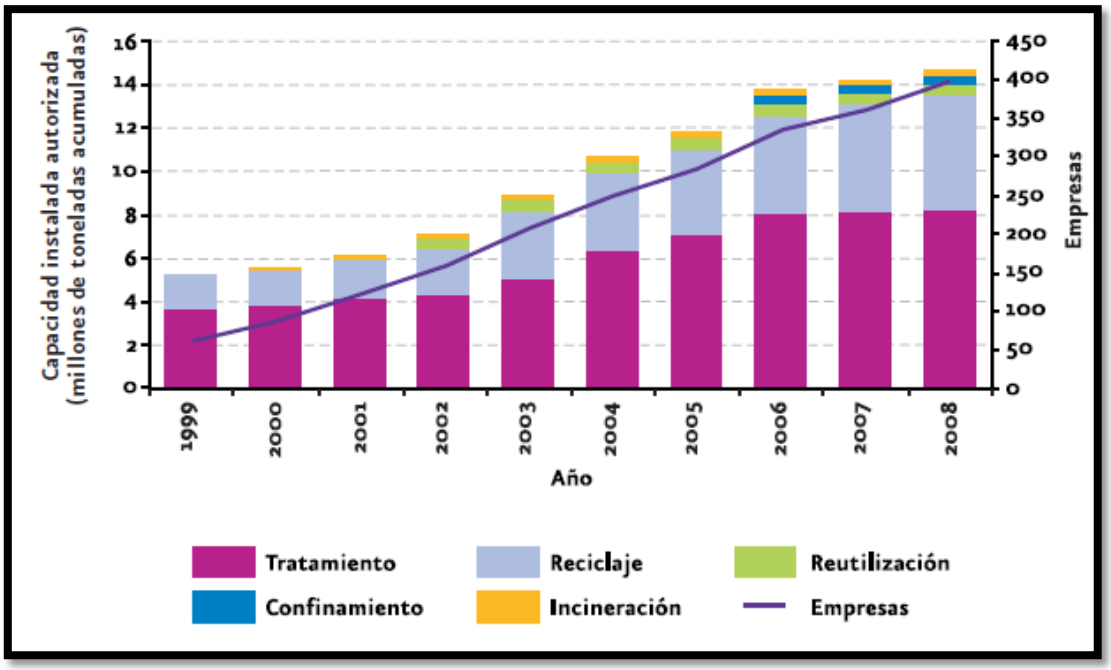


Figura 12. Capacidad total autorizada para el manejo de residuos peligrosos por tipo de tratamiento del 1999 al 2008 (SEMARNAT, 2008)

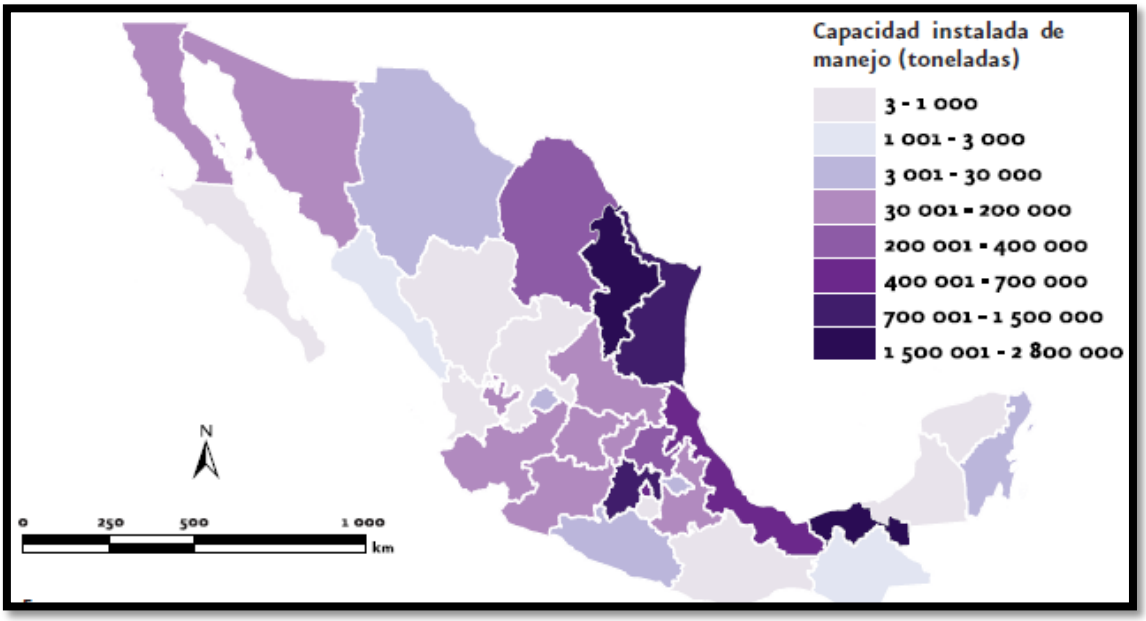


Figura 13. Capacidad total autorizada para el manejo de residuos peligrosos por entidad federativa, del 1999 al 2008 (SEMARNAT, 2008)

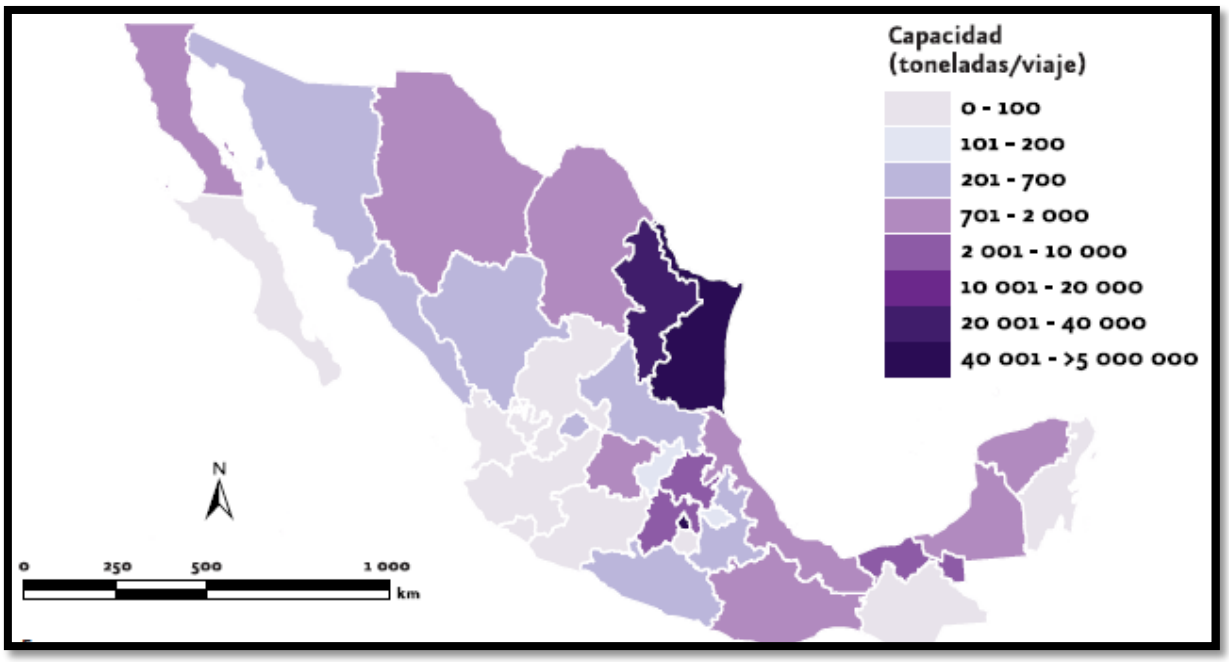


Figura 14. Capacidad total autorizada para el transporte y recolección de residuos peligrosos por entidad federativa, del 1999 al 2008 (SEMARNAT, 2008)

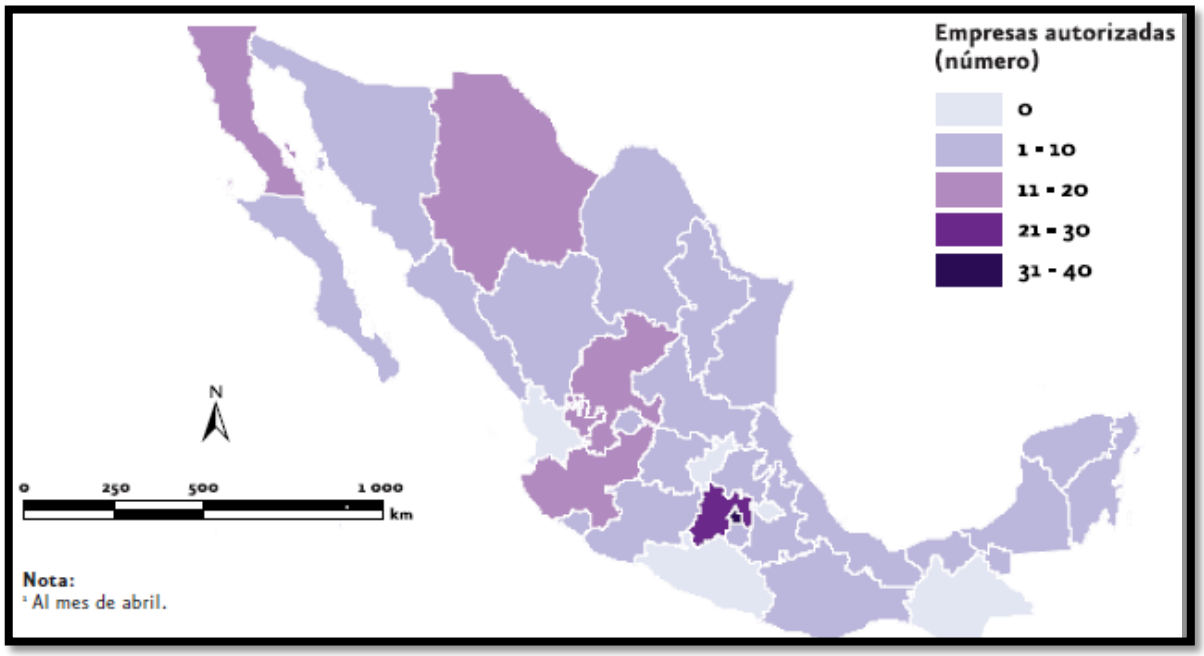


Figura 15. Cantidad de empresas autorizadas para el manejo de residuos biológicos infecciosos por entidad federativa, del 1999 al 2008 (SEMARNAT, 2008)

LT. TRATAMIENTO DE RESIDUOS BIOLÓGICO INFECCIOSOS

Los residuos biológico infecciosos se generan principalmente en hospitales, instalaciones veterinarias, centros de investigación médica y veterinaria, compañías

farmacéuticas, centros de atención entre otros, en los Estados Unidos se estima que se generan 3.4 millones de toneladas en aproximadamente 5,000 instalaciones de los tipos mencionados, por lo general en éstas mismas se cuenta con equipo para tratar estos residuos, la mitad de ellas son hospitales y el 72% del total tienen una capacidad instalada de 300 libras por hora (USEPA, 1989a).

La NOM-087-SEMARNAT-SSA-2002 define a los residuos “biológico infecciosos” como “cualquier organismo que sea capaz de producir enfermedad. Para ello se requiere que el microorganismo tenga capacidad de producir daño, esté en una concentración suficiente, en un ambiente propicio, tenga una vía de entrada y estar en contacto con una persona susceptible” (NOM-087-SEMARNAT-SSA, 2002), también se pueden incluir todas aquellas toxinas que son producidas por microorganismos que tienen los mismos efectos sobre los seres vivos o el medio ambiente (SEMARNAT, 2007).

Algunos ejemplos de residuos biológico-infecciosos son (SSA, 2003):

- Objetos punzocortantes como agujas de sutura, jeringas, bisturís, navajas, lancetas, estiletes de catéter utilizados en intervenciones quirúrgicas, tratamientos médicos. Excluye material de vidrio roto de laboratorio,
- Residuos no anatómicos como gasas, torundas, campos saturados de secreciones corporales, especialmente si éstas provienen de pacientes con enfermedades infecciosas,
- Patológicos como órganos o piezas anatómicas que no se encuentren en formol
- Utensilios desechables que han sido usados para contener, transferir, inocular, mezclar y manipular cultivos de agentes “biológico infecciosos” y muestras biológicas para análisis de laboratorio, excluye orina y excremento,
- Sangre líquida y sus derivados, excluyendo sangre seca,
- Fluidos corporales como fluido sinovial, pericárdico, pleural, peritoneal, cefalorraquídeo.

Cada lugar, empresa o establecimiento que los genere debe de manejarlos adecuadamente para evitar exponer a su personal a agentes patógenos y se deben tratar adecuadamente para evitar que afecten al medio ambiente, algunas de las recomendaciones básicas de manejo de residuos biológico infecciosos en hospitales son (SSA, 2003):

- Recolectar los contenedores de residuos una o dos veces por día o cuando éstos estén hasta el 80% de su capacidad,
- Las bolsas y contenedores no deben estar por arriba del 80% de su capacidad (algunos autores recomiendan que sea menos del 66%),
- Las bolsas no se deben de comprimir,
- Las bolsas y contenedores deben estar cerrados adecuadamente para evitar que salgan los residuos (nudo o cinta adhesiva),
- Manejar el código de colores de bolsas y contenedores para evitar confusiones,
- Los carros de transporte interno no deben de rebasar su capacidad y deben de

ser lavados diario para garantizar la higiene.

Para disponer de estos residuos existen diferentes formas de hacerlo, las cuales se detallarán enseguida:

- Esterilización,
- Incineración,
- Desinfección química.

ESTERILIZACIÓN

Consiste en destruir todos los microorganismos presentes en un residuo, para este caso, se utiliza calor húmedo y presión para destruir toda clase de bacterias, protozoarios, hongos y cualquier organismo que pueda causar daños a otros seres vivos y al medio ambiente, el vapor al penetrar en los materiales, ayuda a destruir las proteínas y estructuras celulares que permiten el funcionamiento de estos microorganismos, por eso se requiere de menor temperatura y menos tiempo de residencia para lograr la inactivación de residuos.

Si la esterilización en autoclave se realiza adecuadamente, solo se generan residuos sólidos que no representan mayor problema, a continuación se describirá brevemente el proceso de esterilización para tratar residuos biológico infecciosos.

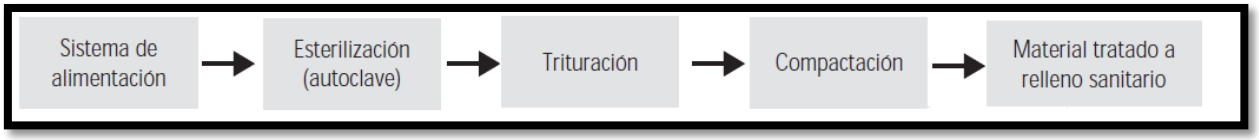


Figura 16. Esquema del proceso de esterilización de residuos peligrosos

Sistema de alimentación. Los residuos biológico infecciosos se colocan en éste para ser introducidos a la autoclave, de manera mecánica y directamente de la caja, bolsa o contenedor, en muchas ocasiones el contendor también entra a la autoclave (SSA, 2003).

Autoclave. El material entra a un recipiente de presión, generalmente en su interior hay un cilindro rotatorio para poder recibir adecuadamente todo tipo de materiales a esterilizar, como los descritos anteriormente (SSA, 2003) y (SEMARNAT, 2007).

Una vez que ha sido introducida la carga, el operador selecciona las condiciones de presión, tiempo y temperatura a trabajar, el recipiente se cierra, se hace vacio para evitar el calentamiento inmediato, posteriormente se inyecta vapor a presión mientras el cilindro interno se mantiene en movimiento, los contenedores de residuos se calientan, se ablandan y rompen, poniendo en contacto los residuos con altas temperaturas, humedad, agitación y presión lo que los inactiva (dejan de ser peligrosos) (SEMARNAT, 2007).

Para que una autoclave opere bien se debe de considerar lo siguiente (SEMARNAT, 2007) y (SSA, 2003):

- Determinar adecuadamente qué tipos de residuos serán tratados por este dispositivo, por ejemplo, los patológicos tienen una alta densidad que dificulta la inactivación.
- La temperatura de operación del equipo debe de fijarse entre 100 y 132ºC con 15 a 50psi de presión y un tiempo de residencia de hasta 60 minutos, según el residuo a tratar.
- El tiempo de esterilización se debe de considerar a partir de que se alcancen las condiciones de presión y temperatura predeterminadas.
- Garantizar que el vapor penetre adecuadamente en el residuo para reducir el tiempo de esterilización y la inactivación de los residuos.
- Tratar de que los residuos estén en las partes centrales de la autoclave, ya que la temperatura varía en su interior, sobre todo en equipos grandes.

Los residuos sólidos en la autoclave se disponen como residuos de manejo especial (SEMARNAT, 2008). Generalmente se utilizan equipos eléctricos para generar la energía utilizada en la esterilización, por lo que los contaminantes producidos se generan en otra parte.

Trituración. Una vez que la esterilización termina, se libera el vapor y la presión en el interior y se deja enfriar la carga, cuando es manejable, los residuos en el interior están esterilizados (bisturíes, navajas etc.) y se retiran de manera adecuada, otros residuos quedan irreconocibles (residuos de manejo especial) y se pasan a un equipo que los tritura para disponer de ellos (SEMARNAT, 2007).

Compactación. Posteriormente, los residuos sólidos de manejo especial, son compactados para disminuir el espacio que ocupa y hacer más fácil el depósito de éstos en rellenos sanitarios (SEMARNAT, 2007)

Relleno sanitario. Es el lugar final en donde acaban los residuos de manejo especial, aquí, ya no representan un peligro biológico infeccioso para el ser humano ni para la naturaleza (SEMARNAT, 2007).

INCINERACIÓN

El objetivo de la incineración de residuos biológico infecciosos es reducir el riesgo asociado con éstos así como el volumen y masa que poseen para hacer más fácil su disposición final, esto se logra exponiéndolos a altas temperaturas durante un período de tiempo adecuado para destruir los microorganismos peligrosos y quemar la porción combustible del residuo, la desventaja de la incineración es la generación de cenizas, mismas que tienen que ser tratadas o dispuestas adecuadamente y la generación de contaminantes atmosféricos (USEPA, 1989a).

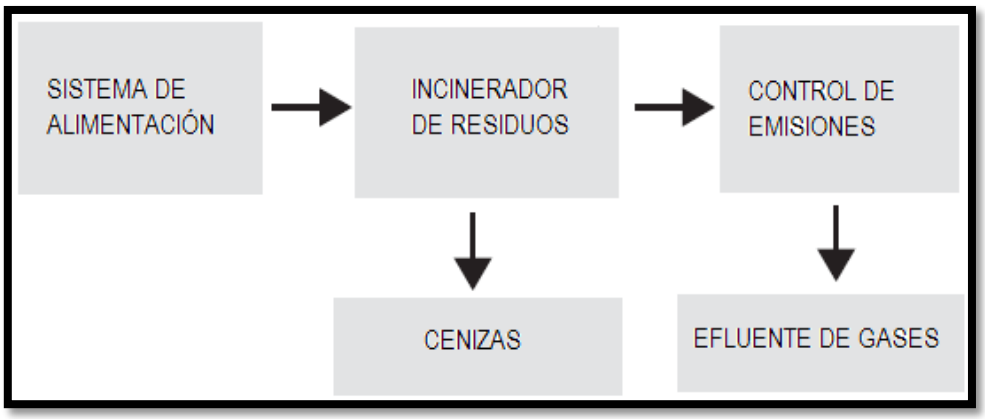


Figura 17. Esquema simple del proceso de incineración de residuos biológico infecciosos

Sistema de alimentación. Varía según el tamaño de la instalación, puede ser manual o mediante sistemas automáticos, en todo caso, este sistema debe de ser capaz de introducir los materiales al horno de manera eficiente, cuando los residuos incluyan patológicos abundantes en líquidos, este sistema debe de impedir que éstos se derramen durante la operación de carga (SEMARNAT, 2007).

Un ejemplo de un sistema automatizado de carga incluye una banda transportadora, que lleva los residuos a la cámara de recepción, para contenedores de reúso (no son parte de los RPs) se utiliza un sistema de grúas que los levantan con una cadena y los vacían sobre la misma cámara que la banda, en donde los RPs son compactados hasta donde es posible, llenándola, posteriormente, ésta se cierra y el piso se abre, dejando caer la carga de residuos a la cámara de alimentación en donde un pistón los mete a la cámara de combustión primaria del horno de incineración.

Incinerador. El diseño de éste equipo, toma en cuenta factores como el tiempo de residencia, temperatura, mezcla de comburente y combustible (aire y combustible), alimentación de materiales (arriba), combustible y aire, distribución, transferencia de calor y remoción de cenizas, por lo general los residuos biológico infecciosos son más difíciles de quemar que los combustibles tradicionales como combustóleo, gas o carbón ya que su composición es muy variada.

La capacidad calorífica necesaria incinerar un residuo biológico infeccioso varía también, para el caso de restos humanos y animales es alrededor de 1,000 BTU/lb (2,325KJ/kg), los desechos médicos se estiman en 8,500BTU/lb (19,700kJ/kg) que incluye basura, papel, madera y otros materiales (USEPA, 1989a), en algunos casos se llegan a observar valores de hasta 20,000BTU/lb (46,353kJ/kg) (SEMARNAT, 2007), la composición de los desechos varía mucho de una instalación a otra, dependiendo de las características de ésta existen varios tipos de horno, los más comunes son:

- *Incineradores de aire controlado.* Son los más comunes para el tratamiento de estos residuos, la tecnología que los respalda se conoce como incineración con

insuficiencia de aire, incineración de dos etapas o combustión modular (USEPA, 1989a).

La combustión en estos incineradores se da en dos etapas, en la primera, los residuos o desechos se alimentan en la cámara baja, que opera con una cantidad menor que la estequiométrica de aire, el aire entra por debajo de la cama ardiente de desechos y se conoce como aire primario o bajo fuego (underfire) (USEPA, 1989a).

En la cámara primaria (o de insuficiencia de aire), esta relación de aire y combustible promueve la evaporación del agua contenida y la volatilización de los materiales, gran parte del carbón residual en las cenizas se quema, estas condiciones se alcanzan temperaturas de 760 a 980ºC. Al tener un flujo de aire bajo, la turbulencia y la velocidad de los gases también lo es, por lo que la cantidad de sólidos arrastrados por los gases hacia la segunda cámara es muy baja también, por lo que la emisión de partículas es baja. Algunos hornos de incineración cuentan con sistemas de vibración en esta cámara, que ayudan a mejorar la combustión en el hogar del incinerador.

En la cámara secundaria, se adiciona una corriente de aire en exceso para acabar de quemar los gases provenientes de la cámara primaria, llegando a temperaturas de 980 a 1200ºC, cada cámara puede tener quemadores adicionales para manejar desechos con un alto contenido de humedad, mantener temperaturas mínimas de operación o para asistir en el encendido o apagado (USEPA, 1989a).

La capacidad de carga de estos hornos está determinada principalmente capacidad de liberación de calor en la cámara primaria (varía entre 430,000 a 710,000kJ/h-m^3) y por ende se ve limitada por la capacidad calorífica de los desechos, en función de esta variable, la carga varia de 689,500kJ/h a 58,115,000kJ/h (35 a 2950kg/h de desechos con una capacidad térmica de 19,700kJ/h en continuo), obviamente el espacio físico de la cámara también es un límite pero por lo general el diseño de los hornos lo soluciona (USEPA, 1989a).

- *Incineradores de exceso de aire.* Generalmente son unidades relativamente pequeñas y modulares de forma cúbica, también conocidos como incineradores por lotes, están diseñados para operar con un exceso de aire de más del 300%, la temperatura se controla ajustando el porcentaje de exceso (USEPA, 1989a).

  Funcionan también en dos etapas (dos cámaras), en la primera los desechos son introducidos, se cierra la puerta, se prenden los quemadores de poscombustión para elevar la temperatura de la segunda cámara a 870 a 980ºC, cuando ésta se alcanza, se prenden los quemadores de la cámara primaria, así los desechos en su interior se secan y se queman por la radiación de la segunda y el calor producido en la primera, los vapores y gases de combustión generados en la primera cámara pasan por un puerto de flama entre las dos etapas, en éste se

agrega aire para acabar de quemar los vapores y gases de combustión (USEPA, 1989a).

Una vez el tiempo de residencia predeterminado ha concluido, los quemadores se apagan y las cámaras se dejan enfriar, las cenizas se remueven y se adiciona una nueva carga (USEPA, 1989a).

- *Incineradores "kiln" rotatorios.* Estos hornos consisten en un cilindro horizontal, ligeramente inclinado, hechos de acero recubierto con ladrillo refractario, con un quemador colocado en la parte más baja, los materiales se alimentan por el extremo contrario y se controla el tiempo de residencia mediante la rotación y la inclinación del horno, son muy parecidos a los utilizados para hacer cemento, materiales cerámicos y otros productos, solo que para esta aplicación tienen dos cámaras, la segunda opera con exceso de aire, dado su diseño, generalmente necesitan de equipos de control de emisiones (USEPA, 1989a).

Control de emisiones. Generalmente, se tienen equipos de este tipo para "tratar" los gases de combustión que salen del horno (etapa anterior), los más comunes son los limpiadores de gases húmedos, otros también utilizados son los filtros de tela y en ocasiones también se utilizan absorbentes, sistemas de atomizado y precipitadores electrostáticos, a continuación se describirán brevemente (USEPA, 1989a):

- *Limpiadores de gases húmedos (Wet scrubbers).* Parten de la absorción de gases en un líquido para transferir los contaminantes de una corriente de gas a una corriente líquida, el diseño y el líquido utilizado determinan la eficiencia de la remoción, además estos sistemas permiten (con algunas modificaciones) enfriar rápidamente a la corriente de gases, evitando la formación de dioxinas y furanos en esta etapa (USEPA, 1989a).

  Existen 3 tipos básicos de limpiadores húmedos de gases: los de baja energía (torres de atomizado), utilizados para remover gases ácidos, los de mediana energía (torres empacadas) para remover partículas suspendidas y gases ácidos y los de alta energía (venturies), muy eficientes para remover partículas suspendidas difíciles (USEPA, 1989a).

- *Filtros de tela.* Los filtros de casas de bolsas, consisten en un sistema de elementos filtrantes a lo largo de una bolsa contenida en una estructura principal, generalmente se forma de varias secciones, los gases pasan a través de éstas y las partículas son retenidas en las bolsas, limpiando los gases, la eficiencia y la caída de presión se incrementan con el número de capas (superficie) se incrementa. Conforme se saturan de partículas, aumenta la caída de presión, misma que sirve de indicador para iniciar la limpieza, ésta se puede hacer con flujo inverso y colapso de la bolsa, sacudiéndolas o con pulsos de alta presión (pulse jet cleaning), las partículas se colectan y se dispone de ellas (USEPA, 1989a).

La eficiencia de estos sistemas puede ser muy alta (>99.9%) incluso para partículas menores a 2 micrómetros, lo que implica un buen control de metales y orgánicos condensados, la limitante es la temperatura de operación, que está cerca de 260ºC, considerando que los gases de combustión salen del horno entre 815 y 1095ºC primero deben de ser enfriados, otra consideración es la temperatura de punto de rocío de los gases contenidos, para muchos gases ácidos esta está alrededor de los 110ºC, si llega a haber condensación, los ácidos generados destruirían permanentemente las bolsas (USEPA, 1989a).

- *Inyección de un "absorbente".* Se inyecta un material alcalino seco en la corriente de gases utilizando un venturi para que éste reaccione con los gases ácidos para que reaccione con ellos y los neutralice, se utilizan filtros de tela en una etapa posterior para retener partículas, y el absorbente que no reaccionó, la inyección se realiza de 140 a 320ºC, estas temperaturas son más altas que usando solo filtros de telas para favorecer las reacciones deseadas, muchas veces se inyecta agua también para ayudar a reducir la temperatura del efluente de gases de los hornos (para evitar formación de dioxinas y furanos entre otros fines), sin embargo, el análisis de cada caso es necesario ya que algunos productos formados con el exceso de agua, puede crear depósitos cementantes en las telas (USEPA, 1989a).

  Algunos absorbentes utilizados son el $Ca(OH)_2$, NaOH, $NaHCO_3$, MgO entre otros, la eficiencia de remoción depende de la selección de éste, se tienen reportes de eficiencia de remoción de HCl del 80 y hasta el 95%, de SO_2 entre el 40 y el 70%. La simplicidad de la preparación, manejo y sistemas de inyección es una gran ventaja, sin embargo, el bajo avance de reacción del absorbente crea residuos de éste que posteriormente también hay que remover, el balance de las ventajas y desventajas se deben analizar en cada caso (USEPA, 1989a).

- *Precipitadores electrostáticos.* Estos dispositivos le dan a las partículas una carga eléctrica, éstas migran hacia el electrodo de carga contraria, las partículas son descargadas de los electrodos colectores para su disposición, generalmente se tienen eficiencias muy altas de separación (USEPA, 1989a).

- *Secado por atomizado (aspersión).* Se inyecta el material absorbente por medio de un atomizador o por toberas de flujo dual, el agua en la lechada se evapora y enfría la corriente de gas mientras que el material absorbente reacciona con los gases ácidos formando sales de calcio que pueden removerse del sistema de control de partículas, el sistema se debe diseñar para proveer de suficiente tiempo de residencia para lograr la limpieza y secado, éste es de 10 a 15 segundos típicamente (USEPA, 1993).

Cada técnica de lavado de gases presentada aquí, puede existir de forma individual o combinada con las otras para adecuarse a cada situación.

Además de los sistemas de control de emisiones, cabe mencionar que operar el

horno al 100% de su capacidad, asegurar una alimentación de RPs homogénea (poder calorífico con pocas variaciones), mantener un muy buen control de temperatura del horno (flujo de combustible y aire principalmente), cuidar que los sistemas de control de emisiones operen adecuadamente (mantener flujos, monitorear el pH (si aplica), vigilar las condiciones de los colectores etc.), mantener un programa continuo de monitoreo de emisiones (sobre todo en contaminantes "problema") y un adecuado programa de mantenimiento reduce en gran medida la emisión de contaminantes a la atmósfera y su presencia en cenizas.

Cenizas. Son los restos sólidos de la combustión, a ellas se pueden agregar las partículas colectadas de los gases de combustión, se analizan y se dispone de ellas según sus características, por lo general se envían a un confinamiento controlado de residuos peligrosos (NPI, 2010).

AFECTACIONES AMBIENTALES DE LA INCINERACIÓN

Los incineradores de estos residuos pueden emitir cantidades significativas de contaminantes a la atmósfera como material particulado, metales, gases ácidos, NOx, CO, CO_2 compuestos orgánicos y si operan mal, otros materiales contenidos en los residuos biológico infecciosos como citotoxinas, patógenos, materiales infecciosos, materiales radioactivos de diagnostico (siempre y cuando sean de baja actividad) (USEPA, 1989a).

Material particulado. Se genera por la combustión incompleta de compuestos orgánicos (hollín) y por la presencia de material no combustible en el efluente de gas, las partículas pueden salir como sólidos o en aerosol, adicionalmente a la ceniza volante puede haber metales pesados, ácidos y trazas de orgánicos (USEPA, 1989a).

Cuando existen buenas condiciones de combustión (tiempo de residencia, temperatura, turbulencia, mezclado de combustible y aire etc.), se reduce significativamente la emisión de partículas, en general a mayor tiempo de residencia, mayor temperatura, menores velocidades de flujo de gases, se emite una menor cantidad de partículas, por lo general las partículas emitidas en estos sistemas son finas, es decir <2µm (USEPA, 1989a).

Metales. La cantidad de éstos está en función de los materiales incinerados y el combustible usado, algunas fuentes de metal pueden incluir cuchillas, baterías, envolturas y plásticos como el PVC, los metales generados por la combustión de residuos pueden incluir Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni, Sb, Tl (USEPA, 1989a).

Gases ácidos. Derivados de los compuestos encontrados en los desechos a incinerar, se pueden formar: cloruro de hidrógeno (HCl) y dióxido de azufre (SO_2), se ha encontrado que en las condiciones de combustión descritas, el 60% del cloro disponible en los materiales incinerados, se convierte en HCl, se estima que las emisiones sin control (sin sistema de lavado de gases) pueden contener hasta 1,000

ppm de HCl y 1000ppm de SO_2 (Parish, 1989), otros gases ácidos que también se pueden encontrar en las emisiones son el HBr y el HF (USEPA, 1989a).

Óxidos de nitrógeno. Representan una mezcla de NO y NO_2 principalmente, en estos sistemas, predomina el NO por limitaciones cinéticas, se forman de dos maneras, la termal, en donde las altas temperaturas hacen reaccionar al nitrógeno y al oxígeno y la derivada de grupos NOx que están presentes en los combustibles o materiales y simplemente se liberan, a bajas temperaturas adiabáticas de flama, los NOx del combustible predomina, en incineradores como los descritos las emisiones de NOx están alrededor de 200ppm, siendo los NOx térmicos la menor parte, con aproximadamente 10ppm, lo que quiere decir que la mayor parte de los NOx son generados por la naturaleza de los combustibles y material incinerado (Parish, 1989).

Monóxido de carbono. Se forma por la combustión incompleta, formándose en lugar del CO_2, se asocia a tiempos de residencia cortos (insuficientes) bajas temperaturas y mala mezcla de oxígeno con combustibles (USEPA, 1989a).

Hidrocarburos totales no quemados. Se forman por la combustión incompleta de los combustibles y materiales incinerados, pueden formarse una gran cantidad de compuestos (USEPA, 1989a). Algunos asociados a los combustibles utilizados son: benceno, formaldehido y acroleína

Compuestos Orgánicos Volátiles. Son en especie iguales a los hidrocarburos totales no quemados, solo que estos no se forman de la combustión incompleta, sino que son materiales que no se alcanzaron a quemar, muchas veces éstos se detectan junto con los anteriores sin poderse hacer la diferencia, se asocian más a fugas de combustibles a través de válvulas, juntas y pilotos, el más típico es el metano (gas natural), principalmente en el encendido, cuando falla el piloto (USEPA, 1989a).

Dioxinas y furanos. También son productos de la combustión incompleta, se pueden formar por la pirolisis de material que posea cloro en zonas con poco oxígeno, como las que existen en los incineradores de aire controlado, también se pueden formar por síntesis de una gran variedad de compuestos orgánicos en donde exista un donador de cloro y por reacciones catalíticas en donde intervienen metales, otra posibilidad es que estos compuestos vienen en la alimentación en alguna proporción y simplemente se liberan, sobreviviendo en condiciones inapropiadas para una buena combustión (Stieglitz, 1988) y (USEPA, 1989a).

Para eliminarlas se han propuesto buenas prácticas de combustión como: una alimentación uniforme al horno, procurar una alimentación y una buena distribución de aire en el horno, temperaturas arriba de los 985ºC, dar un tiempo de residencia adecuado (sobre todo en la cámara secundaria), reducir la temperatura del efluente de los gases del horno a 230ºC o menos para reducir la probabilidad de formación (dar menos tiempo para que se den o avancen las reacciones que los forman) y reducir el contenido de partículas en el efluente para evitar que metales presentes en éste puedan catalizar las reacciones (Brna, 1989) y (USEPA, 1989a).

Para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de incineración de desechos (peligrosos, médicos, municipales etc.). Los factores de emisión para estos contaminantes generados en estas actividades se pueden consultar en la misma fuente, en el anexo II de esta guía se presenta una compilación de los mismos (PNUMA, 2005).

Otros contaminantes importantes. Compuestos citotóxicos como los utilizados en quimioterapia pueden estar presentes en residuos biológico infecciosos, para destruir a la gran mayoría (>99%) se necesitan temperaturas por arriba de los 1,095ºC, algunos ejemplos son la nitrosouera, ciclofosamida y antibióticos antraciclinos (USEPA, 1989a).

Contaminantes radioactivos derivados de los análisis de laboratorio pudieran estar presentes, aunque los niveles de radioactividad son muy bajos (<100Ci/g) son difíciles de estimar, la Comisión Regulatoria Nuclear o NRC (Nuclear Regulatory Commission) considera la incineración como adecuada para este tipo de contaminantes, siempre y cuando se pueda mantener temperaturas elevadas para destruirlos apropiadamente (USEPA, 1989a).

Muchos de los materiales contaminados con sangre y otros fluidos humanos o animales también forma parte de los desechos (mismos que contienen residuos biológico infecciosos), hecho que aumenta la heterogeneidad de los contaminantes que pueden producirse.

Patógenos son generalmente destruidos a las condiciones de combustión descritas, son destruidos antes que muchos de los otros contaminantes ya mencionados, como los productos de la combustión incompleta o los compuestos citotóxicos (USEPA, 1989a).

DESINFECCIÓN QUÍMICA

Consiste en usar un agente químico que mata o destruye a los microorganismos patógenos, es muy utilizado para desinfectar materiales, artículos e incluso líquidos y soluciones, la eficiencia dependerá del agente desinfectante utilizado, algunas de las sustancias más utilizadas son el glutaraldehído, peróxido de hidrógeno (concentración del 3 a 6%), formaldehido (1 a 8% en concentración), hipoclorito de sodio (6% en concentración) y varios compuestos clorados más entre otros, obviamente se generarán residuos que contengan estas sustancias, ya sea en estado líquido (desinfectantes usados o gastados) o telas, esponjas y similares impregnados (SEMARNAT, 2007).

LU. TRATAMIENTO FÍSICO DE RESIDUOS PELIGROSOS

Una forma efectiva de enfrentar el problema de los residuos, en particular los que son catalogados como “peligrosos”, es separándolos ya que de esta forma, es más

fácil que otros tratamientos posteriores sean más efectivos, también es posible encontrar estos tratamientos como una etapa posterior de otros, mismos que, habiendo actuado sobre los residuos, han hecho más fácil la separación de alguna parte de ellos, ya sea para un tratamiento posterior o para la disposición final.

Las instalaciones que se dedican exclusivamente a dar este tipo de tratamiento, por lo general recuperan una parte de los residuos que son útiles, como los solventes y muchas veces, el resto de la masa de los residuos, (por ejemplo, metales, cerámicos, plásticos etc. ya sin los solventes) son también aprovechables o en su defecto, están listos para la disposición final o un (mejor) manejo posterior.

Muchas plantas que tratan aguas residuales o de proceso utilizan diversas operaciones de separación física en su secuencia de operaciones de tratamiento. A continuación se presentan esquemas representativos de instalaciones tratadoras de RPs que en su proceso, utilizan (al menos de manera importante) tratamientos físicos.

PLANTA DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTES

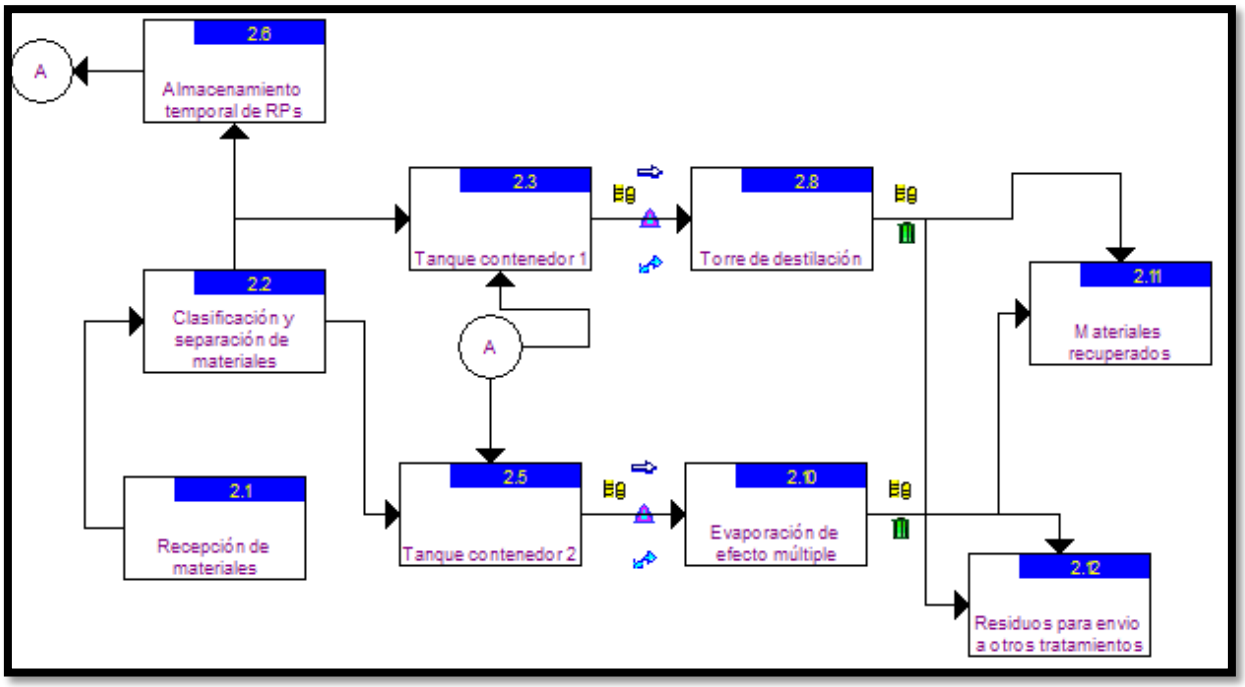


Figura 18. Esquema general de una planta de tratamientos físicos de RPs. Recuperación de solventes a partir de una mezcla con impurezas

Los RPs provenientes de los generadores o de los centros integrales de manejo de residuos peligrosos (CIMRP) llegan a la sección de **recepción de materiales**, misma que se encarga de hacer los trámites correspondientes y de inspeccionar cada lote.

Posteriormente se lleva a cabo una **separación y clasificación** de los distintos tipos de materiales para poder dirigirlos a la operación más adecuada para ellos, por lo

general llegan a estas instalaciones RPs adecuados para el tratamiento dado en ellas, ya sea directamente de los generadores o de los CIMRP.

Algunos lotes o embarques completos se envían al **almacén temporal de RPs** puesto que no siempre es posible tratarlos en cuanto llegan, cuando es la ocasión, se pasan a un **tanque contenedor**, para esta planta se tienen 2, uno por cada tipo de proceso de separación empleado, el cual depende de las características particulares del residuo y de la conveniencia de utilizar uno u otro.

El primer sistema de separación consta de una **torre de destilación** (o secuencia de ellas en algunos casos), que consta de una serie de platos en donde cada uno es una etapa de equilibrio entre la fase liquida y la gaseosa, el aporte de energía se hace mediante un rehervidor en la base y en la parte superior un condensador regresa parte del líquido más volátil a la torre para establecer los equilibrios en los platos.

En el segundo esquema se tiene un **evaporador de efecto múltiple**, básicamente para mezclas más fáciles de separar o aquellas que contengan impurezas sólidas inertes en el seno del líquido, consiste en una serie de tanques interconectados en donde se evapora una mezcla, el vapor se recibe en otro tanque en donde se condensa y vuelve a evaporarse, ahora con un composición diferente, siendo más puros los flujos a medida que se pasa de una etapa a la otra, al final del sistema (ambos casos) se obtienen corrientes donde la pureza de los productos es relativamente alta, éstas se almacenan en contenedores **de materiales recuperados** que tienen valor económico, en algunos casos, las corrientes obtenidas de estos procesos se envían a la torre de destilación para una separación más fina.

La eficiencia de recuperación de solventes alta cuando llegan en fase líquida más del 95% de la masa original, si el residuo original incluye lodos, hay que separarlos primero y parte de los solventes quedan en ellos, disminuyendo la eficiencia de la recuperación al 70 a 75% de la masa original de solventes, los lodos con solventes a su vez requieren de otros tratamientos (CNMA, 1998).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA RECUPERACIÓN DE SOLVENTES

De estas actividades se pueden generar **emisiones al aire** de calentadores y rehervidores que constan de gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado, **emisiones fugitivas** compuestas de los solventes manejados. De los condensadores también puede haber venteos de COVs.

Los solventes utilizados pueden incluir una gran variedad de compuestos, algunos de los más usados en la industria en general son los glicoles (MEG, DEG, TEG, PEGs), keroseno, *benceno, cloroformo, 1,1,1-tricloroetano*, *tricloroetileno*, percloroetileno, *cloruro de metileno*, *fenol* y fenoles entre otros a base de benceno, cetonas, destilados de petróleo, solventes de petróleo (varios) y naftas, mezclas de alcanos, hexano, heptano, *formaldehido*, *acetaldehído, 1,4 dioxano*, aceites minerales, ácidos orgánicos, *tetracloruro de carbono*, ciclohexilamina, alcoholes, acetato de etilo, detil

amina, dimetil acetamida y otras aminas, frenoes (*CFC-11, HCFC-141b y HCFC-225 ca/cb* y otros) amoniaco, *piridina*, tetrahidrofurano, *estireno*, acetona, acetatos (de metilo, etilo, propilo, butilo, amilo), alcoholes (amílico, butílico, isopropilico, metílico), ciclohexano, ciclohexanona, éster etílico, éter isopropilico, formiato de etilo, metil etil cetona (MEK), metil butil cetona (MBK), sulfuro de carbono, tetracloroetileno, trementina, clorobencenos (*clorobenceno, orto y para diclorobenceno, triclorobenceno, hexacloro benceno*), cresoles, ácido cresílico, nitrobenceno, 2 nitrobenceno, dimetil sulfamida (DMF), dimetil sulfóxido (DMS), ter butil metil éter (TBME), hidrofluoreteres (HFE), *epiclorohidrina, acetonitrilio, anilina,* N,N-dimetilanilina, N,N-Dimetilformamida, entre muchos otros

Los **residuos líquidos** pueden incluir corrientes de solventes rechazadas o que no se pueden reutilizar por no cumplir con el estándar deseado por cuestiones económicas o tecnológicas. Estos residuos se pueden enviar posteriormente a otros tratamientos o procesos como la elaboración de combustibles formulados.

Los **residuos sólidos** que se lleguen a generar, como purgas o lodos en tanques o en los equipos, se recogen y se **envían a otras instalaciones** para que les den los tratamientos adecuados (pueden incluir residuos de solventes, material degradado, metales y otros elementos como Al, Ni, As, Cd, Hg, Fe, Pt, Pd, Cu, Mg, Mn, Sn, Pb, Cr etc.), además, también se pueden encontrar otros residuos sólidos que algunas veces están incluidos en los aceites, como metales, cerámicos, plásticos entre otros.

PLANTA DE RECUPERACIÓN DE ACEITES EN EMULSIONES

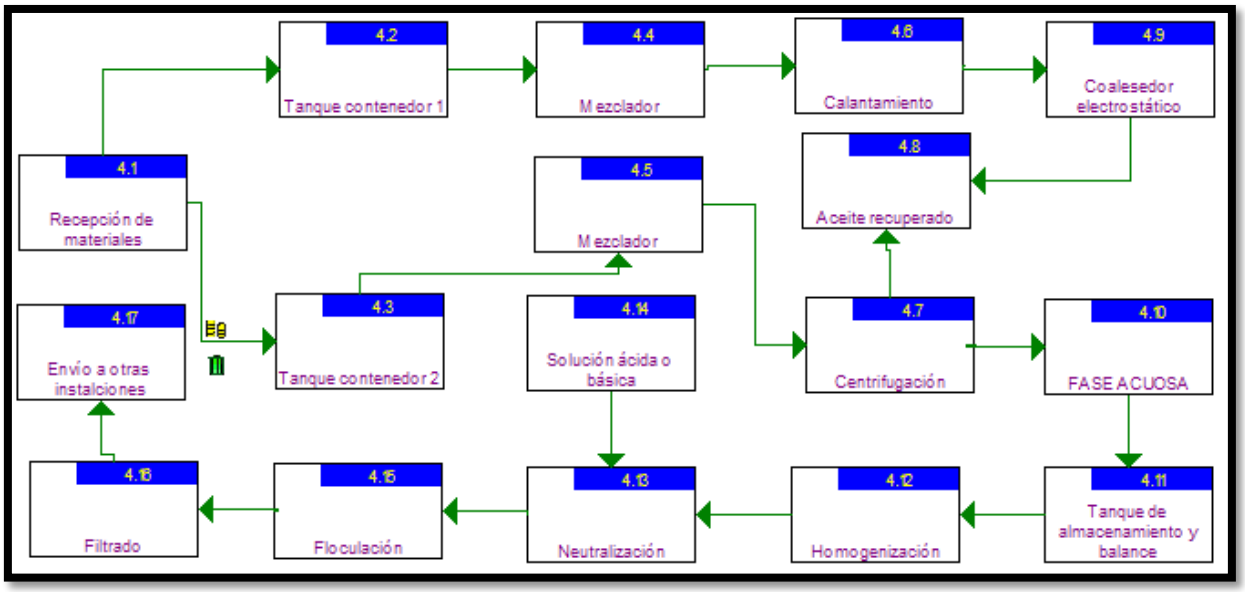


Figura 19. Esquema de una planta tratadora de RPs que separa emulsiones y recupera los aceites, los cuales tienen valor económico

Las emulsiones aceitosas, que son los RPs en este caso, provenientes de los generadores o de los CIMRP llegan a la sección de **recepción de materiales**, misma que se encarga de hacer los trámites correspondientes y de inspeccionar cada lote.

Los lotes se descargan en un **tanque contenedor**, de ahí, dependiendo de las características de la emulsión, se puede pasar cualquiera de los dos sistemas de ruptura de emulsiones.

El primero consta de un **mezclador** en donde se adiciona **agua de dilución** (baja en sales) y una **mezcla de surfactantes** (tensoactivos), la corriente homogenizada se envía a un tanque cerrado de **calentamiento** donde se eleva su temperatura hasta 40 a 70ºC, saliendo de éste, se envía a un **coleasedor electrostático** que aplica una corriente eléctrica que favorece la unión de gotas, formando otras mayores hasta que éstas se constituyen en una fase (fenómeno de coalescencia), el mismo equipo entrega dos corrientes, la aceitosa y la acuosa.

El segundo también empieza con el **mezclador** y un equipo de **calentamiento** (de ser necesario, si no solo contiene) como el primero pero el siguiente paso es un equipo de **centrifugación** que separa las dos fases.

Para ambos sistemas, el **aceite** recuperado se envía al **almacén de productos aprovechables,** que puede venderse a otras empresas o, si es el caso, utilizarse para hacer combustibles reformulados, mientras que la **fase acuosa** si necesita ser neutralizada, se envía un **tanque de almacenamiento y balance** que garantiza que el proceso se alimente a un flujo constante, posteriormente el flujo se pasa a otro recipiente en donde se **homogeniza,** mezclándose con otros residuos (compatibles) antes de entrar a la etapa de **neutralización** que para este caso consiste en mezclarse con corrientes ácidas o básicas (siempre y cuando sean compatibles) y/o la adición de ácidos o bases, llevando siempre un estricto control del proceso ya que la neutralización es un fenómeno altamente no lineal (Herrera, 2011) y (USEPA, 1989b).

A la mezcla, ya neutralizada, se le puede pasar a otro tanque (o en el mismo, según el diseño de la planta) de **floculación**, en donde mediante la adición de ciertos aditivos (llamados “floculantes”) se haga más fácil la separación de las sustancias contenidas y formadas en el seno del líquido, misma que será terminada por un **filtro** (comúnmente de tipo prensa), la **torta de filtrado y otros residuos** (purgas) de los tanques de almacenamiento, mezcladores, separadores y demás, se **envían a otras instalaciones** para ser manejada adecuadamente (por ejemplo podría ser incinerada).

IMPACTO AMBIENTAL DE LA RECUPERACIÓN DE ACEITES EN EMULSIONES

Las **emisiones al aire** podrían incluir gases de combustión que dependen principalmente del combustible utilizado provenientes de los calentadores. Emisiones fugitivas de COVs que serán según los compuestos orgánicos manejados.

Los **residuos líquidos** pueden incluir la fase acuosa rechazada que puede contener residuos de aceites, grasas y otros compuestos orgánicos medidos como DQO, residuos de floculantes partículas suspendidas y metales en algunos casos (Fe, Cu,

Al, Ni, Pb, Hg, Cr etc.). En algunos casos puede haber lotes de aceite rechazado que puede considerarse como residuo si no cumple con las especificaciones de calidad (pureza), en tal caso, se puede reprocesar o enviar a otro tratamiento (formulación de combustibles alternos por ejemplo) o venderse para otro uso.

Los **residuos sólidos** pueden incluir los lodos de filtrado y lodos de purga de equipos que pueden contener residuos de compuestos orgánicos, aditivos usados en el proceso y metales pesados semejantes a los encontrados en los residuos líquidos acuosos.

OPERACIONES DE TRATAMIENTO FÍSICO PARA RESIDUOS PELIGROSOS

Para detallar con más precisión a los tratamientos físicos (operaciones), independientemente de en qué instalación se encuentren o en que se secuencia se integren, se dará una breve descripción de los más comunes, puesto que la información es general no es posible detallar los contaminantes generados ya que, como la aplicación de cada uno y la secuencia de ellos, depende del tipo particular de RP que va a recibir tratamiento.

Flotación por aire. Es una operación física unitaria utilizada para separar partículas contenidas en una fase líquida mediante burbujas de gas (comúnmente se usa aire), éstas se adhieren a las partículas llevándolas con ellas hacia arriba, con esta técnica es posible separar partículas de mayor y menor densidad que el líquido, una vez en la superficie, la nata formada por burbujas y partículas se puede remover (Metcalf-Eddy, 1994).

Se emplea para eliminar materia suspendida, aceites en emulsión (residuos de aceites en el agua por ejemplo) (USEPA, 1989b) y para concentrar residuos como lodos biológicos de tratamiento de agua, permite eliminar con mayor eficiencia y en menos espacio y tiempo las partículas pequeñas cuya sedimentación es muy lenta (Metcalf-Eddy, 1994), los efluentes de este tratamiento pueden requerir de otros adicionales.

Como tratamiento de residuos, se hace con burbujas muy pequeñas, de 15 a 100 µm o con burbujas medianas de 100 a 600µ, dependiendo de la forma de hacer las burbujas, existen diferentes tipos de aireación, en la flotación por aireación se generan burbujas usando aire atmosférico, en la flotación por vacío se satura el líquido con aire y luego se reduce la presión y en la flotación por aire disuelto se hacen disolviendo aire a una presión mayor que la atmosférica (275 a 300kPa) en el líquido, también sometido a presión para luego liberarla (Metcalf-Eddy, 1994), durante la flotación, es posible agregar productos químicos que favorezcan este proceso, lo que hace a esta operación mucho más compleja de analizar, las operaciones de extracción de metales por flotación es un buen ejemplo de esta tecnología.

Se podrían generar emisiones de COVs, los residuos líquidos pueden constar de corrientes con DQO (según los aditivos usados), metales, partículas y otros

contaminantes según el residuo tratado.

Centrifugación. Consiste en hacer girar sobre un eje al líquido a tratar para someterlo a una fuerza que hace que los elementos de mayor densidad se alejen del centro de giro (fuerza centrifuga, que es la que "busca escapar" del sistema de giro), existen varios tipos de centrifugas como las de cilindro, de canasta o de discos (Metcalf-Eddy, 1994). En el tratamiento de residuos se utiliza para separar líquidos de diferente densidad y para separar sólidos de líquidos, por ejemplo separar mezclas de fluidos orgánicos e inorgánicos (en dos o más fases), concentrar lechadas y lodos (USEPA, 1989b).

Inapropiada para alquitranes, residuos sólidos, polvos secos y gases, no es aplicable a fluidos con partículas muy pequeñas o de densidad muy baja (USEPA, 1989b)

Filtración (común). Consiste en hacer pasar un fluido (generalmente un líquido) a través de un medio que es capaz de retener las partículas suspendidas en él, los sistemas de filtrado se clasifican según el sentido de flujo (ascendente, descendente, mixto), por el tipo de medio filtrante (de una capa o varias) y por la presión usada (gravedad, presión positiva o negativa), para tratar residuos generalmente se tienen los siguientes tipos de filtrado.

- *Filtro de prensa de cinturón.* Utilizado generalmente para eliminar líquidos de lodos provenientes de la industria o de tratamientos biológicos, reciben este nombre porque los lodos a filtrar son transportados por una banda o cinturón hacia una serie de rodillos que los presionan para separar los sólidos, constan de un alimentador de lodos, un tanque acondicionador en donde éstos se reciben y de ser necesario se les agrega una mezcla de químicos para facilitar la separación principalmente, una zona de drenado por gravedad en donde el exceso de líquido sale por su peso, una zona de "reducción de espacio" en donde poco a poco el material se empieza a compactar con la ayuda de otra banda en la parte superior, una zona de compresión en donde mediante unos rodillos presionan los lodos atrapados en ambas bandas para obligar a los fluidos a salir y pasar a través de dichas bandas y finalmente la zona de descarga de sólidos (IWG, 2010), mismos que se probablemente pasen a otro tratamiento (USEPA, 1989b).

- *Filtro de prensa.* Se compone de una serie de chapas unidas a un sistema hidráulico y/o neumático, estas se acoplan entre sí herméticamente para formar cámaras donde se contiene el material a filtrar, en las paredes de la cámara que dan hacia el exterior se colocan materiales filtrantes (membranas), por agujero central en las placas, un sistema de alimentación llena las cámaras y posteriormente el sistema hidráulico hace presión a toda la columna (se aplican entre 4.08kg/cm^2 y 15.3kg/cm^2 de una a 3 horas), el fluido sale y se colecta, al final del ciclo, las chapas se retiran y de entre ellas caen los sólidos (Lennthech, 2011), se utilizan para retirar agua de los lodos de plantas de tratamiento de aguas o lodos con flóculos o de naturaleza adhesiva, no adecuados para lodos gelatinosos o muy pegajosos (USEPA, 1989b).

- *Filtrado de medio granular.* Son aquellos en los que el medio filtrante se compone de material particulado, como gravas o arenas, así, el fluido (generalmente un líquido) pasa a través de los espacios entre los gránulos, dejando atrás partículas sólidas (Metcalf-Eddy, 1994), se utiliza para separar agua con sólidos suspendidos y cierta cantidad de aceites, para el caso de concentraciones de sólidos menores a 100mg/l se necesita de tratamiento previos y es necesario lavar frecuentemente el medio filtrante (USEPA, 1989b).

- *Filtrado de vacío.* Consiste en someter a una fluido (generalmente un líquido) a un medio filtrante y reducir la presión del otro lado de éste para que la diferencia de presión en ambos lados sirva de fuerza motriz, obligando al líquido a pasar a través del medio filtrante dejando a los sólidos, los tipos más comunes son en un tambor rotatorio o en un medio fijo, sirve para concentrar lodos y hacerlos más manejables (Metcalf-Eddy, 1994), en el tratamiento de residuos se utiliza para lodos químicos orgánicos o inorgánicos, metales y cianuros contenidos en lodos con hidróxidos (USEPA, 1989b).

Ósmosis inversa. Consiste en hacer pasar una corriente líquida con contaminantes a través de una membrana semipermeable con una presión mayor a la osmótica para obligar al líquido (usualmente agua) a pasar a través de ella desde un medio de mayor concentración de contaminantes (menor cantidad de agua) a uno de menor (mayor cantidad de agua) (Metcalf-Eddy, 1994), se utiliza en el tratamiento de desechos para eliminar del agua metales pesados (concentraciones <400ppm), moléculas de alto peso molecular (orgánicos disueltos), virus y gases disueltos, no es adecuada para oxidantes, se requiere un control adecuado del pH y se necesita que la concentración de sólidos suspendidos sea baja para no tapar la membrana (USEPA, 1989b).

Micro filtración. Es otra técnica de filtración con membranas, con un tamaño de poros mayor que para la ultrafiltración, usándola es posible eliminar de una corriente líquida contaminantes como, partículas suspendidas y microorganismos (bacterias), dejando pasar macromoléculas (como las de compuestos orgánicos) y sales (ACS, 2011).

Ultrafiltración. La corriente a tratar (líquida) se conduce por un sistema de baja presión en donde una serie de membranas especiales van retirando de éste múltiples contaminantes, (ACS, 2011), es posible eliminar aceites emulsificados, partículas coloidales, proteínas otras y moléculas orgánicas relativamente grandes, sin embargo la corriente debe de tener un bajo contenido de sólidos suspendidos para no tapar el sistema (USEPA, 1989b).

Nanofiltración. Como la anterior, es una técnica de filtración con membranas cuyo tamaño de paso es todavía menor al observado en la ultrafiltración, permitiendo separar sales disueltas, metales pesados y compuestos orgánicos en general (moléculas grandes), la corriente a tratar debe de estar libres de sólidos suspendidos, es aplicada en procesos de acondicionamiento de agua y en ocasiones para tratar residuos, que generalmente ya pasaron por otros tratamientos (ACS,

2011).

Sedimentación. Es la separación de partículas presentes en un líquido que son más densas que este mediante la acción de la gravedad, sirve para eliminar de una forma simple arenas, flóculos y otros sólidos para obtener un efluente clarificado y unos sólidos más manejables (Metcalf-Eddy, 1994).

Separación magnética. Se utiliza para la extracción de partículas magnéticas de otros materiales que no lo son, es muy útil para separar material con bajos niveles de radioactividad (SEMARNAT, 2007).

Cribado. Consiste en colocar una criba en el paso de una corriente (líquida) a tratar para separar grandes porciones de sólidos, la operación es simple y generalmente es una de las primeras etapas en el tratamiento de cualquier tipo de residuos (SEMARNAT, 2007).

Coagulación y floculación. La coagulación y la floculación son dos procesos fisicoquímicos que se dan juntos al momento de separar un soluto, la coagulación es el fenómeno mediante el cual las partículas de un soluto, que están suspendidas, constituyendo una mezcla coloidal, se desestabilizan, reduciendo las fuerzas electroquímicas que las mantienen separadas.

La floculación comprende la serie de fenómenos de transporte que ocurren en el seno del líquido para que las partículas hagan contacto y se aglomeren formando unidades más grandes, este proceso implica la formación de interacciones entre ellas a nivel energético para integrar una malla tridimensional y porosa hasta que tiene el tamaño suficiente para separarse del líquido.

En la industria muchas veces se menciona la coagulación floculación y la floculación como dos procesos diferentes, básicamente la diferencia que se hace entre la coagulación-floculación y la floculación es el grado de dificultad de la separación.

Cuando se utiliza un reactivo químico o mezcla de ellos para promover la desestabilización de una mezcla coloidal muy estable, con la floculación posterior generalmente ayudada por la agitación o incluso por sustancias que la promueven, entonces se trata de coagulación-floculación, por el contrario cuando la mezcla coloidal es más débil y se logran formar flóculos solamente con algo de agitación o usando sustancias que facilitan los fenómenos de transporte para la agrupación de moléculas más que para la inhibición de las fuerzas de separación, entonces a la operación se le llama únicamente floculación.

Se utiliza para tratar líquidos con sólidos suspendidos y con grasas y aceites, no se recomienda para lechadas con alto contenido de sólidos y probablemente el efluente necesite de tratamientos posteriores (USEPA, 1989b).

Extracción. Es un procedimiento de separación de una sustancia que está que puede disolverse en dos disolventes o medios no miscibles entre sí, con distinto

grado de solubilidad y que están en contacto a través de una interface. La relación de las concentraciones de dicha sustancia en cada uno de los disolventes, a una temperatura determinada, es constante y se denomina coeficiente de reparto.

Para tratar residuos se utiliza un solvente que no sea soluble en el líquido a limpiar y que los contaminantes que contiene este último lo sean más en él, también es deseable que la diferencia de densidades entre los dos líquidos sea suficiente para poderlos separar fácilmente en una etapa posterior (Metcalf-Eddy, 1994), se utiliza para limpiar corrientes contaminadas con compuestos orgánicos y también para limpiar lodos con metales pesados, compuestos orgánicos y aceites, es recomendable hacerlo en lodos con <20% en peso de aceites y otros compuestos orgánicos y con <20% de sólidos (USEPA, 1989b).

Lavado con gas. Consiste en poner en contacto una corriente de gas (generalmente aire) con el líquido a limpiar (generalmente agua con contaminantes), la corriente de gas se introduce en una torre empacada en la parte inferior y el líquido por la parte superior, éste se distribuirá en toda la superficie interna formada por el empaque aumentando el área de contacto con el gas para favorecer la transferencia de los contaminantes del agua al seno del gas, fenómeno conocido como absorción (K. Andromalos, 1997), esta técnica es efectiva para remover compuestos orgánicos e inorgánicos muy volátiles y relativamente poco solubles en agua, como benceno, tolueno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, otros orgánicos clorados, aromáticos y amoniaco, en la práctica está limitada a una concentración de compuestos volátiles menor a 100ppm, la torre empacada es susceptible de ser tapada por impurezas formando lodos que tienen que purgarse (USEPA, 1989b).

Lavado con vapor. Si se utiliza vapor en lugar de aire es posible aumentar la remoción de compuestos orgánicos volátiles y metales pesados (Fe, Cu, Al, Ni, Cr, As, Hg, Pb, Co, Cd, etc.) aunque solo corrientes con una concentración muy baja (USEPA, 1989b).

Adsorción con carbón activado. La adsorción es la propiedad de ciertas sustancias de retener en su superficie a otras moléculas, el carbón activado es especial de carbón que ha sido tratado para tener una gran área superficial en muy poco volumen, llegando a tener más de 2,500m^2/g, se utiliza como material adsorbente, se puede utilizar para remover compuestos orgánicos acuosos con peso molecular elevado, alto punto de ebullición, baja solubilidad en agua y baja polaridad y ionización, como benceno, tolueno, xileno, naftalenos, antracenos, bifenilos policlorados, fenoles, cresoles, nitrofenoles, alquilfenoles, clorofenoles, anilina, 1,1,1-tricloroetano, hidroquinona, polietilenglicol, azul de metileno, carmín índigo, carbofurano entre muchos otros (EUETI, 2008) si el influente a tratar contiene más del 1% en peso de compuestos orgánicos o más de 50ppm de sólidos la eficiencia disminuye mucho el método no es recomendable, no es efectiva con metales y para efluentes con aceites y grasas (USEPA, 1989b).

Destilación. Consiste en separar mezclas líquidos entre sí al aplicar calor, así, los diferentes componentes se evaporaran a temperaturas diferentes, mismos que se

condensarán posteriormente, para que sea posible, debe de haber una diferencia de en los puntos de ebullición, existen varios tipos de destilación como la simple, la fraccionada, al vacio, por arrastre de vapor, destructiva con reacción química entre otros, para tratar residuos se utiliza sobre todo para mezclas de líquidos orgánicos que tengan una baja viscosidad y una diferencia clara de volatilidades, no es adecuada para lechadas, lodos, alquitranes o materiales poliméricos (USEPA, 1989b).

Para la destilación con reacción química se pueden formar un gran número de compuestos de todo tipo (una fase gaseosa, precipitados, otras fases líquidas, otros compuestos en cualquier fase), por lo que su aplicación debe de ser bien planeada y dirigida por expertos con conocimiento del material o desecho a destruir y del proceso de destilación.

Evaporación. Consiste en aplicar calor a un líquido que contenga contaminantes para cambiarlo de fase (convertirlo en vapor) y así concentrar los contaminantes contenidos en él, posteriormente el líquido debe de ser condensado para recuperarlo, se utiliza en la recuperación de solventes orgánicos e inorgánicos con impurezas no volátiles como aceites pesados, grasas no volátiles, pigmentos de pinturas, colorantes, residuos de resinas poliméricas, no es adecuada para alquitranes, líquidos que se degraden, sólidos, polvos secos ni gases y utiliza mucha energía (USEPA, 1989b).

Cristalización por fusión (enfriamiento). Consiste en una sección de cristalización donde el líquido (usualmente agua) se transforma en cristales de hielo, luego éstos son separados por un sistema de filtro, centrifugado o de columna, es útil para tratar soluciones de sustancias orgánicas e inorgánicas con menos del 10% en peso de sólidos contenidos, no se puede aplicar a espumas, líquidos muy viscosos o corrientes con un alto contenido de sólidos (USEPA, 1989b).

Cristalización eutéctica por fusión (enfriamiento). Es una técnica parecida a la anterior, pero en este caso se lleva la solución al punto eutéctico (punto de fusión de una solución más bajo en la que la fase líquida esta en equilibrio con los dos sólidos), al enfriar el líquido a tratar, se llega a un punto en donde se empieza a formar un sólido, la solución entonces se satura y el punto de fusión disminuye, se sigue congelando y el proceso se repite hasta que llega el momento en que no desciende más la temperatura y se empiezan a formar dos fases sólidas, correspondientes a sólido disuelto y al líquido, entonces por diferencia de densidades se pueden separar fácilmente (Ham, 1999), esta técnica se puede utilizar para separar líquidos con sales disueltas o líquidos miscibles entre sí siempre y cuando formen sólidos de diferente densidad y sea posible alcanzar el punto eutéctico con claridad, ya que puede haber sistemas muy complejos con muchos componentes y altas concentraciones (USEPA, 1989b).

Adsorción con resinas. Se sigue el mismo principio que el carbón activado, solo que en este caso el material adsorbente está hecho a base de resinas, algunas de las utilizadas para adsorber compuestos orgánicos en agua son las hechas con

divinilbenceno, etilvinilbenceno, estireno entre otros, sirve para remover orgánicos solubles, entre ellos muchos tipos de fenoles, materiales explosivos aromáticos, compuestos clorados, entre ellos bifenilos policlorados (Kennedy, 1977) y (USEPA, 1989b).

Extracción con fluidos supercríticos. Un fluido supercrítico es aquel que se encuentra a condiciones de temperatura y presión por encima de su punto crítico, la densidad que presentan una densidad igual o superior a la que tienen en dicho punto, en estas condiciones, el fluido tiene propiedades hibridas entre la fase líquida y la gaseosa, tienen capacidad de disolver solutos, miscibilidad con gases, alto coeficiente de difusión y baja viscosidad (Fernández, 2005).

Se usan varias sustancias como fluidos supercríticos como Ar, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, N_2O, NH_3, C_3H_8, C_5H_{12}, CH_3OH, CO_2 y H_2O, solos o en mezclas, la extracción es eficiente, se puede realizar a una temperatura moderada y el equipo es relativamente pequeño, también es posible modificar la selectividad al cambiar la presión y temperatura dentro de ciertos límites (Fernández, 2005).

Los inconvenientes es el costo relativamente elevado, la limitación de datos de equilibrio necesarios, la necesidad de personal calificado y el trabajar a altas presiones (Fernández, 2005), se utiliza para limpiar lodos y corrientes líquidas contaminadas con compuestos orgánicos, una vez hecha la extracción es necesario separar los contaminantes del fluido, lo que se logra expandiéndolo (USEPA, 1989b).

Diálisis. Consiste en la separación de un contaminante (soluto) por medio de una membrana permeable a dicho soluto e impermeable a otros compuestos de la solución. Esta técnica se utiliza para separar proteínas, compuestos orgánicos muy variados, grasas, alcoholes, compuestos de metales y sales diversas, según la membrana utilizada.

Electrodiálisis. Es básicamente igual que el anterior pero se crea una diferencia de potencial eléctrico entre ambos lados de la membrana utilizada para favorecer el incremento de la fuerza o gradiente de separación, Se utiliza para eliminar sales inorgánicas, metales, complejos y otras sustancias (Ochoa, 1996).

Espesamiento de lodos. Consiste en reducir la cantidad de agua en los lodos, para hacerlo existen varias formas, por ejemplo usar bandas entre prensas, por lo general se usa en una gran variedad de plantas como una operación complementaria, algunos casos se puede tomar como un pre-tratamiento de los residuos, que los prepara para las operaciones posteriores (Lenntech, 2011).

LV. TRATAMIENTOS QUÍMICOS DE RESIDUOS PELIGROSOS

Estos tratamientos cambian la estructura química de los compuestos presentes en los RPs, frecuentemente de aquellos que tienen características de peligrosidad (CRETIB) para convertirlos en otros que no las tengan.

Con regularidad, antes de aplicar cualquier operación o secuencia de tratamientos químicos, se requiere primero de operaciones de separación (tratamientos físicos) ya que en mayor o menor grado, los primeros son más específicos, pudiéndose alterar por la presencia de otros contaminantes que no son el objetivo original, disminuyendo su eficiencia o incluso efectos no deseados.

Puesto que existe una gran diversidad de tratamientos químicos y por lo tanto, esquemas industriales para aplicarlo, que también varían según el tipo de tecnología, residuo a tratar y empresa tratadora, resulta imposible poner un esquema general representativo que englobe a todos.

A continuación, se un esquema de una planta acondicionada para dar tratamientos químicos a diversos tipos de RPs.

PLANTA DE TRATAMIENTO DE RPS DIVERSOS POR OXIDACIÓN/REDUCCIÓN QUÍMICA

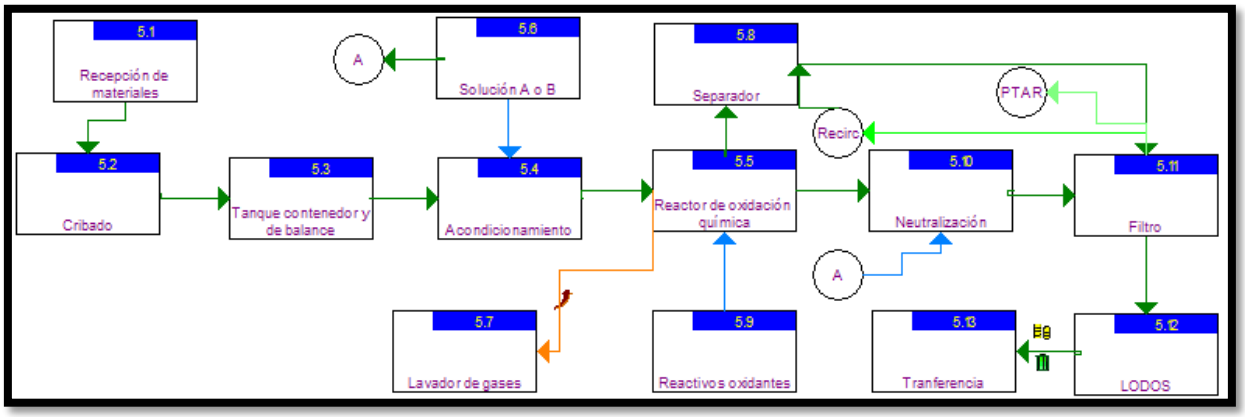


Figura 20. Esquema de una planta de oxidación química avanzada para tratar residuos peligrosos

Los RPs provenientes de los generadores o de los centros integrales de manejo de residuos peligrosos (CIMRP) llegan a la sección de **recepción de materiales**, misma que se encarga de hacer los trámites correspondientes y de inspeccionar cada lote, para el caso de este esquema, se trata de compuestos orgánicos volátiles no halogenados, semi volátiles, hidrocarburos del petróleo, pesticidas (SEMARNAT, 2007), compuestos cianurados y crómicos.

Posteriormente el RP es **cribado** para separar aquellos componentes gruesos que contiene, mismos que pueden interferir con el tratamiento, una vez libre de éstos, la corriente se lleva a un **tanque contenedor y de balance** que asegura la alimentación continua al reactor, posteriormente, la corriente se **acondiciona** para la oxidación, lo que puede incluir un ajuste de pH, necesario para corrientes con residuos cianurados o crómicos.

Ya lista, la corriente ingresa al **reactor de oxidación/reducción**, que es en donde se realiza en sí la destrucción del residuo, aquí, se generan las condiciones y se

adicionan los reactivos según sea el caso, por ejemplo, para residuos cianurados es común utilizar cloro diatómico, permanganato de potasio o sodio, bióxido de cloro, ozono, agua oxigenada con radiación, para residuos crómicos es muy usado el bisulfito de sodio.

Para complejos de cromo se utilizan sales de Fe^{+2}, para hidrocarburos no halogenados y de cadena larga se pueden utilizar también los anteriores, algunos residuos requieren de otra etapa de acondicionamiento y otro reactor de oxidación para tratarse adecuadamente (como corrientes cianuradas muy particulares). Para un poco más de detalle consulte la sección de “oxidación química avanzada”.

La corriente que sale del reactor de oxidación, se lleva a un **tanque de neutralización**, en donde se ajuste el pH, los gases de salida del reactor (si los hay, según el reactivo y método de eliminación escogido) se llevan a un **lavador de gases** en donde se eliminan los gases ácidos producidos.

De no ser necesaria la neutralización, la corriente se lleva a un **separador** en donde se recupera una corriente cargada con reactivos, misma que se recircula al reactor.

Finalmente, el residuo tratado se **filtra** para retirar el agua en exceso, el lodo producido por lo general se **transfiere** a otras instalaciones, para ser confinado o si es posible ser destruido, el agua obtenida una parte se recircula para el separador, otra puede proceder a una planta de tratamiento adecuado (probablemente biológico) de agua o descargarse, según sea el caso.

Se puede ver un poco más de detalle de las operaciones de oxidación química y neutralización en la sección siguiente, para el caso del lavado de gases se puede consultar la información correspondiente en la sección de tratamiento físicos de RPs.

IMPACTO AMBIENTAL DEL TRATAMIENTO DE RPS POR OXIDACIÓN/REDUCCIÓN QUÍMICA

Las emisiones al aire pueden incluir gases de combustión que dependen del combustible utilizado si es que se usan calentadores para proporcionar la energía necesaria (se pueden utilizar calentadores eléctricos). Del reactor puede haber venteos de algunos gases ácidos según el residuo destruido como el CO_2, H_2O y en ocasiones algún otro gas ácido, según la severidad del tratamiento.

El **efluente líquido** puede contener sales formadas, residuos orgánicos (DQO) y partículas formadas durante el proceso. Los **residuos sólidos** pueden incluir lodos con residuos orgánicos.

OPERACIONES DE TRATAMIENTO QUÍMICO DE RESIDUOS PELIGROSOS

Para detallar con más precisión a los tratamientos químicos (operaciones), independientemente de en qué instalación se encuentren o en que se secuencia se integren, se dará una breve descripción de los más comunes, puesto que la información es general no es posible detallar los contaminantes generados ya que,

como la aplicación de cada uno y la secuencia de ellos, depende del tipo particular de RP que va a recibir tratamiento.

Afrones de Gas Coloidal. Consiste en preparar una solución coloidal de gas, adicionando al agua una mezcla de diversas sustancias entre las que figuran tensoactivos no iónicos (ésteres de sorbital etoxilados, glucósidos de alquilo etoxilados, aminas grasas etoxiladas, entre otros) para reducir la tensión superficial y reducir el tamaño de las burbujas de gas, esta solución se aplica al influente o suelo a tratar, favoreciendo la liberación de oxígeno en el agua, mismo que servirá de agente oxidante (destructor) de los contaminantes presentes en el agua, a las burbujas formadas por la acción de estos tensoactivos, con propiedades coloidales, se les conoce como “afrones” (Lemus, 1999).

Los afrones sirven para degradar compuestos orgánicos como fenoles, ésteres de ftalato, muchos compuestos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, aminas, alcoholes e hidrocarburos clorados. Para el uso en influentes líquidos, se debe estudiar sus características para hacer una mezcla adecuada (de ser posible) y para el caso del tratamiento de suelos se necesita que la conductividad hidráulica de éste sea mayor a 10^{-4}cm/s (USEPA, 1989b) y (Lemus, 1999).

Soluciones ligantes de metales. Se usan para remover metales pesados de efluentes industriales, básicamente son compuestos que pueden formar complejos, enlaces covalentes o al menos retener a los metales mediante uniones electrostáticas, algunos compuestos típicamente utilizados son el ácido EDTA, los benzotriazoles, carboxibenzotriazoles, derivados de la porfina, 2,3-mercapto-1-propanol, entre otros, posteriormente los complejos de los metales se tienen que remover, comúnmente se usa carbón activado o carbón granular y si es posible, recuperar las sustancias ligantes y los mismos metales (Hernandez, 2009), este método se utiliza en corrientes de proceso de desecho, lechadas o agua subterránea contaminada con concentraciones de hasta 1000ppm de diversos metales (As, Ni, Cd, Hg, Pb, Cr y otros), además se debe de evaluar bien las características de la corriente a “limpiar”, como la concentración mínima de metales presente, así como la cantidad y toxicidad de los ligantes a emplear en cada caso (USEPA, 1989b).

Clorinolisis. Consiste en destruir un hidrocarburo clorándolo exhaustivamente, formando compuestos más pequeños pudiendo llegar hasta llegar al tetracloroetileno y ácido clorhídrico, se puede hacer a alta o a baja presión, en la primera forma se hace pasar el residuo, constituido por hidrocarburos relativamente ligeros y alifáticos, con cloro (Cl_2) a un reactor con lecho fijo o fluidizado de catalizador (como sílica, alúmina, carbón activado) a presiones entre los 0.2 y 1MPa a temperaturas entre los 200 a 550ºC, los hidrocarburos se rompen formando distintos productos como ácido clorhídrico, hexacloroetano, hexaclorobenceno, dicloroetileno, tricloroetileno y tetracloroetileno, siendo el más abundante éste último, mismo que se separa y el resto de los productos se recircula al reactor, el proceso se puede llevar a cabo hasta destruir todos los subproductos si se desea (Ullman's, 1989).

En el proceso de alta presión, se hace lo mismo pero con una presión de trabajo

cercana a los 20MPa y temperaturas entre 600 y 800ºC sin usar catalizador, la corriente de alimentación la constituyen hidrocarburos de mayor peso molecular, como compuestos aromáticos y policíclicos (Ullman's, 1989).

Esta técnica no es aplicable a sólidos ni alquitranes y aunque es posible efectuarla para compuestos aromáticos, la EPA no lo recomienda (como primera opción) para el tratamiento de residuos peligrosos (USEPA, 1989b), el tetracloroetileno recuperado se usa como solvente para la limpieza en seco de telas y metales, en la fabricación de fibras textiles, en procesos de extracción, como fluido de intercambio de calor, como agente fumigante y se usaba en la manufactura de CFC (Ullman's, 1989).

Deshalogenación. Consiste en reducir el número de átomos de halógeno (F, Cl, Br, I) presentes en una molécula orgánica, esta técnica se puede aplicar a suelos (ex situ) y lodos parcialmente deshidratados, contaminados con dioxinas, bifenilos policlorados, pesticidas como el DDT y solventes clorados como el tetracloroetileno entre muchos otros (USEPA, 1989b) y (UA, 2004).

Para aplicarla, el residuo que contenga estos contaminantes, se mezcla con el reactivo APEG (Polietilen glicol alcalino) y se calienta a aproximadamente 150ºC por 4 horas, el APEG reacciona con los orgánicos clorados sustituyendo los cloros por grupos funcionales del APEG y el cloro se queda como ión cloruro, en el proceso, se producen gases y vapores que se filtran con carbón activado para eliminarlos y los condensables se recuperan, posteriormente el residuo se lleva a un separador para recuperar el APEG que no reaccionó, el residuo se lava con agua, el efluente de este lavado generalmente necesita ser tratado antes de desecharse, no es posible aplicar esta técnica a grandes cantidades de desechos ni a aquellos con concentraciones mayores al 5% (UA, 2004).

Deshalogenación catalítica. Es similar al anterior, la tierra o lodos contaminados se mezclan con bicarbonato de sodio, 5 partes a una, se calienta a 400ºC los compuestos halogenados se volatilizan, los vapores se atrapan y se pasan a un reactor catalítico con hidróxido de sodio como catalizador, los vapores de los compuestos formados por la deshalogenación se pueden atrapar con carbón activado, se puede aplicar para eliminar plaguicidas, herbicidas, dioxinas, bifenilos policlorados entre otros, el equipo se puede llevar al sitio contaminado y es fácil de armar (UA, 2004).

Deshalogenación electroquímica. Consiste básicamente en la destrucción de compuestos halogenados por alguna técnica que incluya la aplicación de una corriente eléctrica, existen muchas variaciones de esta técnica, muchas de ellas son complejas, caras y poco eficientes para el tratamiento de residuos peligrosos, uno de los utilizados con relativo éxito consiste en el uso de DMF (dimetil formamida), ésta que se combina con los compuestos halogenados a destruir en una celda, más una sal para aumentar la conductividad de la solución, (como el BF_4, tetra alquíl amonio etc.), a ésta se le aplica un potencial eléctrico gradualmente hasta un pico de voltaje que causa la deshalogenación, en la reacción se forman iones “inimino” que ayudan a disolver especies cargadas derivadas de la reacción, otros compuestos pueden

inyectarse según el caso, para ayudar a controlar las reacciones mediante la extracción de componentes que participan en ella, algunos de éstos son N,N dimetil formamida, 1-metil, 2 pirrolidona, N,N dimetil acetamida acetona, 1,1,3,3 tetraetil urea, dimetil sulfóxido entre muchos otros (Darian, 1992).

Usando un sistema de electrodos “comunes” (Ag/AgCl, Pt, Ti con recubrimiento etc.), un buen control en la aplicación de voltaje, agregando otros solventes auxiliares de extracción, variando las cantidades de las sales usadas, es posible destruir una amplia gama de compuestos de forma selectiva como BPC, TPC, pesticidas clorados, solventes, CFCs, entre muchos otros. Esta técnica requiere de altos conocimientos en sus fundamentos y de un control preciso y eficiente (Darian, 1992).

Oxidación electrolítica (hidrocarburos). Consiste en oxidar a un hidrocarburo hasta CO_2, y agua utilizando un catalizador, a una temperatura mucho más baja (empleando únicamente entre 300 y 600ºC) que la que requeriría normalmente, además de eliminar o de reducir considerablemente la formación de productos de combustión incompleta, los catalizadores normalmente utilizados son platino y paladio, dispuestos en una base de alúmina, adherida a una estructura de soporte (Falmouth, 2011).

Los compuestos orgánicos a destruir se vaporizan primero y entran a un cambiador de calor en donde se precalientan con la energía recuperada de la oxidación catalítica, cuando éste no es suficiente se utiliza un calentador eléctrico, 2,340mg/m^3 de una mezcla de hidrocarburos como la gasolina dan suficiente calor para precalentar adecuadamente y sin ayuda a la corriente de entrada, posteriormente la corriente de gas entra al reactor catalítico en donde ocurre la reacción, éste está acoplado a un sistema de recuperación de calor que precalienta la corriente de entrada como ya se mencionó (Falmouth, 2011).

Sirve para destruir compuestos orgánicos como benceno, tolueno, xileno y similares (Falmouth, 2011).

Oxidación electrolítica (otros). Consiste en oxidar sustancias como cianuros, sulfuros, sulfitos, tiosulfatos, mercaptanos, disulfuros, pudiendo llegar a CO_2, agua, sulfatos, fosfatos, nitratos, etc. utilizando catalizadores metálicos como Mn/Ce, CuO, ZnO, Pt, Rh, Ir, Pd TiO y una fuente de oxígeno, el tratamiento se hace en estado líquido haciendo pasar a los desechos por un lecho que contenga los catalizadores, usualmente se utiliza alúmina colocada en un material de base (Yan, 1996).

Sirve para tratar influentes con altas concentraciones de los compuestos mencionados, para tratar un desecho con esta técnica hay que retirar los residuos sólidos ya que pueden tapar las superficies activas del catalizador, si se combina con un tratamiento de intercambio iónico se pueden eliminar metales también (Yan, 1996).

Hidrólisis. Consiste en la destrucción de los compuestos a tratar por la inserción de moléculas de agua, partes de ésta quedan unidas a cada compuesto nuevo formado

es una reacción contraria a la síntesis por condensación (se genera una molécula de agua por la unión de dos moléculas o monómeros), al ocurrir estas reacciones se generan nuevos compuestos de menor peso molecular y por lo general, menos dañinos que los originales y en muchas ocasiones, son más solubles en agua y más fáciles de degradar por otros tratamientos, en particular los biológicos.

Para realizarla se necesita de un catalizador, como pueden ser una solución ácida o básica y en el caso del tratamiento de residuos, en condiciones de alta temperatura y presión (USEPA, 1989b), esta técnica es adecuada para tratar ciertos sólidos, suelos contaminados, lechadas y lodos con compuestos orgánicos, se requiere de un manejo cuidadoso y de un seguimiento detallado del proceso (USEPA, 1989b).

Intercambio iónico con resinas. Consiste en usar una resina capaz de intercambiar iones con la corriente a tratar, con las resinas se pueden fabricar pequeñas esferas o gránulos que constituyan el empaque o lecho de una torre (Metcalf-Eddy, 1994), estas esferas o gránulos son muy porosos y en su estructura química, contienen grupos funcionales que son susceptibles de sufrir reacciones de sustitución entre un electrolito en solución y otro presente en él, existen diferentes tipos de resinas según el ion que intercambian como las catiónicas con grupos funcionales ácidos fuertes (como los grupos sulfónicos) o débiles (como los grupos de ácido carboxílico), aniónicas con grupos funcionales básicos fuertes (aminas cuaternarias) o débiles (aminas primarias), la estructura principal o "esqueleto" es de varios materiales como el Poli(estireno) entrecruzado con divinilbenceno (DVB), copolímeros de DVB con ácido acrílico o metacrilato, poli(estireno)-DVB, dependiendo de las características de la corriente a tratar se selecciona la o las resinas a utilizar y otros detalles para asegurar éxito de la operación (Lemus, 1999) y (Romero, 2005), se utiliza para tratar corrientes con metales pesados principalmente.

Intercambio iónico y adsorción con biopolímeros. Ciertos materiales de origen biológico contienen en su estructura grupos funcionales capaces de adsorber metales determinados de forma más selectiva y pueden tratar efluentes con concentraciones más bajas que las resinas de intercambio iónico artificiales, dentro de este grupo de materiales están:

- *Quitosán.* que se obtiene desacetilando la quitina, altamente hidrofílico, con muchos grupos hidroxilo y amino, estos últimos muy activos y una cadena polimérica flexible, capaz de tomar configuraciones que facilitan el intercambio iónico con metales y la adsorción de éstos en su estructura, su uso en la eliminación de metales pesados ha dado buenos resultados y se ha mejorado al tratar modificarlo de diferentes formas (Babel, y otros, 2003).

- *Zeolitas.* Son aluminosilicatos de estructura cristalina, de configuración tetraédrica, cuyos cristales se ligan por medio de átomos de oxígeno, ésta estructura las hace ser sumamente porosas, con canales que tienen una carga neta negativa que se llena de metales de intercambio (Na, K, Ca entre otros) y moléculas de agua, existen 40 especies de zeolitas naturales, la más abundante es la conocida como clioptilotita. El uso de estos materiales ha dado buenos

resultados para tratar efluentes con metales pesados, la selectividad puede controlarse por medio del pretratamiento de las corrientes y por la selección de zeolitas a emplear, la creación de zeolitas modificadas permite tratar también efluentes con contaminantes orgánicos (Martinez, 1999).

- *Arcillas.* Son materiales que también forman estructuras porosas a nivel molecular, con una carga neta negativa en la retícula que puede atrapar metales de intercambio, como todos los alcalinotérreos, para el tratamiento de residuos se utilizan las arcillas esmécticas, las micas, caolines y bentonitas, por ejemplo la montmorillonita es una de las arcillas esmécticas más utilizadas y con cristales relativamente pequeños (Bailey, 1999).

  Al utilizar arcillas se debe de considerar el comportamiento mecánicos de éstas que es muy notable respecto a otros materiales (generalmente se expanden y cambia su eficiencia de intercambio iónico), no son tan buenas como las zeolitas pero son más baratas (Bailey, 1999).

- *Lignina*. es un polímero por condensación complejo de diversos azucares, formando una red de unidades aromáticas, conocidas también como “ligninas” es una parte importante de la madera, proporcionando rigidez y protección contra agentes microbiológicos y climáticos (Babel, y otros, 2003).

  Se utiliza en el tratamiento de corrientes con metales pesados por la gran cantidad de grupos polares que contiene (alcoholes, aldehídos, hidróxidos fenólicos, éteres entre otros) y por una estructura porosa capaz de realizar intercambio iónico con metales y adsorber metales en su superficie, también se utiliza para tratar corrientes contaminadas con diversos compuestos orgánicos (USEPA, 1989b), (Babel, y otros, 2003).

- *Materiales ricos en taninos.* Como la corteza de arboles, cascaras de cacahuate, nueces, cocos y aserrín, sirven para tratar efluentes contaminados con metales y poderlos recuperar, para evitar la coloración por los taninos estos materiales tienen que ser previamente tratados, su efectividad radica en la abundancia de grupos poli(hidroxi)-poli(fenol) que son muy activas para retener metales (Bailey, 1999).

- *Cenizas volantes.* Son restos provenientes de plantas carboeléctricas, compuestas principalmente de óxidos de silicio, alúmina, hierro y carbono, éstas tienen un área superficial de 1 a 6m^2 por gramo y sirvan para adsorber metales, la ventaja de este material es que se eliminan 2 tipos de residuos y una vez que se realiza la adsorción se pueden solidificar fácilmente utilizando cal, para formar cemento (Bailey, 1999).

- *Otros biosorbentes.* Existen otros materiales que es posible utilizar para adsorber metales pesados en corrientes contaminadas como el xantato de celulosa, almidón de xantato soluble, alúmina activa, diatomita, celulosa esferoidal y otros

residuos de la agricultura, éstos se han utilizado para casos particulares aunque es necesario más investigación para esta aplicación (Bailey, 1999).

Neutralización. Consiste en disminuir o aumentar según el caso (corriente básica o ácida respectivamente), el potencial hidrógeno de una corriente líquida para poder descargarla o para que pueda recibir un tratamiento posterior, la cantidad de ácido o base necesario está en función del grado de alcalinidad o acidez de la corriente (Herrera, 2011) y (USEPA, 1989b).

Existen varias formas de neutralizar una corriente, algunas de las más utilizadas son:

- *Mezcla de corrientes ácidas y básicas.* Se mezclan en un ecualizador con cierta capacidad de retención de cargas fuertes (ácidas o básicas) (Herrera, 2011).

- *Lechos de piedra caliza.* Se usa $CaCO_3$ principalmente, para neutralizar corrientes ácidas, cuando la reacción de neutralización inactiva al lecho (forma $CaSO_4$) se deben hacer las consideraciones pertinentes, igual que con la formación de CO_2 pues una producción excesiva produce un efecto tampón (Herrera, 2011).

- *Lodos de cal.* Usados para neutralizar corrientes ácidas, dependiendo del tipo de cal utilizada, será el proceso de neutralización, esta se debe de estudiar claramente en la curva de titulación de la cal a usar (Herrera, 2011).

- *Ácidos fuertes.* Para tratar residuos básicos, se puede utilizar cualquier ácido fuerte, en la práctica se utiliza el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico, se debe de cuidar el mezclado pues es el factor limitante de la reacción (Herrera, 2011).

- *Burbujeo de CO_2.* Si se dispone de gases de combustión en donde el CO_2 sea de al menos un 14% se puede burbujear éste en la solución alcalina de desecho, el CO_2 entra en equilibrio con el ion HCO_3 que neutraliza la carga alcalina, la reacción es más lenta que la observada con ácidos fuertes pero se elimina parte del CO_2 de los gases de combustión y se neutraliza o ayuda a neutralizar la carga alcalina (Herrera, 2011).

En las operaciones de neutralización (cambio de pH) se debe considerar que la variación de pH es altamente no lineal y que puede ser difícil de controlar por lo que se recomienda hacer la neutralización por pasos cuando el cambio así lo amerite (Herrera, 2011).

Oxidación química avanzada. Se basan en procesos fisicoquímicos que cambian de manera profunda a la estructura química de los contaminantes, en las diferentes técnicas se utilizan reactivos químicos o fotoquímicos que generan intermediarios con alto poder de oxidación sobre compuestos orgánicos y en algunas de éstas, dentro de los procesos de oxidación avanzada se tienen los siguientes (Domènech, 2004).

- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-),
- Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2),
- Procesos de oxidación con reactivo de Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2),
- Radiólisis,
- Haces de electrones,
- Plasma no térmico,
- Descarga electrohidráulica con ultrasonido,
- Fotólisis de agua con UV y vacío,
- UV/ H_2O_2,
- UV/ O_3,
- Foto Fenton,
- Fotocatálisis heterogénea,
- Tratamiento con barreras permeables reactivas al Fe metálico,
- Oxidación con K_2FeO_4 (Fe^{+6}),
- UV/TiO_2,
- UV/H_2O_2/O_3,
- UV/Fenton.

Las ventajas que tienen este conjunto de técnicas son: se pueden aplicar para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos muy diversos como aromáticos policiclicos, dioxinas, furanos, pesticidas, compuestos halogenados, residuos cianurados, crómicos entre muchos otros, en concentraciones medias a muy bajas (ppb), sirven para reducir en buena medida a contaminantes difíciles de destruir, generando compuestos que son mucho más fáciles de eliminar por algún otro medio, por lo general no se generan lodos o residuos que necesitan otros procesos de tratamiento, consiguiendo la mineralización completa de los contaminantes (sales inorgánicas como PO_4, SO_4, NO_3, CO_2, agua), transforman químicamente a los contaminantes y los cambian de fase (posibles precipitados), se consume menos energía que en otros medios de destrucción como la incineración, se pueden eliminar restos de desinfectantes y oxidantes residuales de otros tratamientos (Domènech, 2004).

La oxidación química avanzada se usa para eliminar contaminantes difíciles antes de un tratamiento biológico o para afinar o pulir a efluentes de otros tratamientos antes de descargar o reutilizar el agua, la determinación de la o las técnicas de oxidación avanzada está en función de las características de la corriente a tratar, requiere de condiciones de reacción controladas y es adecuado para corrientes liquidas y lodos (USEPA, 1989b).

Oxidación con fluidos supercríticos. Se utilizan fluidos a condiciones de temperatura y presión superiores a las de su punto crítico, para destruir residuos peligrosos generalmente se usa agua (supercrítica) con O_2 disuelto, a temperaturas entre 450 y 700ºC, con presiones cercanas a los 25 MPa, a estas condiciones el agua se comporta como un fluido con una viscosidad, densidad, constante dieléctrica y tensión superficial muy bajas.

El oxígeno es muy soluble en estos fluidos y puede penetrar muy fácilmente, sin problemas de transferencia de masa, en los residuos para oxidarlos con una eficiencia mayor al 99.99% en tiempos de residencia relativamente cortos (5 a 60 segundos), llegando incluso a la mineralización completa (CO_2, agua, fosfatos, nitratos, sulfatos, otras sales inorgánicas solubles en agua o precipitados etc.), sin formación apreciable de NOx, SOx u O_3, se puede aplicar para el tratamiento de residuos orgánicos como solventes clorados, nitrogenados, plaguicidas, herbicidas halogenados, fosforados y nitrogenados, colorantes orgánicos, BPC, compuestos aromáticos, plásticos, proteínas, resinas, CFC, HFC, sustancias explosivas entre muchos otros, se puede aplicar a lodos, barros, corrientes industriales líquidas y gaseosas (Fernández, 2005), (Domènech, 2004).

Polimerización. Consiste en construir moléculas grandes a partir de unidades más pequeñas conocidas como monómeros, en el tratamiento de residuos sirve para eliminar compuestos orgánicos aromáticos, alifáticos y monómeros oxigenados al unirlos para formar una molécula que represente un riesgo menor a éstos, se aplica generalmente a derrames de estas sustancias (USEPA, 1989b).

Precipitación. Para el tratamiento de residuos peligrosos, consiste en la separación de un contaminante, generalmente metales y otros contaminantes inorgánicos (como los floruros), de una corriente acuosa, mediante la formación de una fase sólida insoluble al adicionar diversas sustancias químicas que reaccionan con los contaminantes, el proceso se puede hacer en continuo o por lotes, los sólidos precipitados se retiran mediante operaciones físicas (sedimentación, filtración etc.) (USEPA, 1989b).

Algunos de los compuestos químicos utilizados para la precipitación son: $Ca(OH)_2$, NaOH, Na_2S, Na_2CO_3, fosfatos diversos y FeS, requiere un buen mezclado de la corriente, un control de pH fino para optimizar la reacción y ayudar a la selectividad, por lo general los sedimentos obtenidos requieren de otro tratamiento y no es una técnica adecuada para lodos, alquitranes y lechadas (USEPA, 1989b).

Reducción química. Consiste en añadir a corrientes acuosas contaminadas con compuestos inorgánicos y metales de baja concentración (<1%), agentes reductores para que cambien el estado químico de los contaminantes inactivarlos o en ocasiones, prepararlos para futuros tratamientos, algunos agentes reductores utilizados en el tratamiento de residuos son el SO_2, sulfitos (SO_3^{-2}), bisulfitos (HSO_3^{-1}), sales ferrosas (Fe^{+2}), boro hidruro de sodio ($NaBH_4$), aluminio hidruro de litio ($LiAlH_4$) entre otros (USEPA, 1989b) y (Atkins, 1999).

Absorción. Es el fenómeno en el cual moléculas, átomos, iones pasan de una fase al seno de otra, puede haberla con o sin reacción química. Se utiliza en sistemas de lavado de gases ácidos de combustión como HCl, CO_2, HCN, H_2S entre otros, en torres de atomizado, empacadas o venturies. Además de agua se emplean soluciones de $Ca(OH)_2$, NaOH, $NaHCO_3$, MgO (USEPA, 1989b).

LW. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS DE RESIDUOS PELIGROSOS

Los tratamientos biológicos, son aquellos que se basan en el uso de organismos vivos (usualmente microorganismos de muchos tipos), para degradar los contaminantes presentes en, por lo regular en corrientes líquidas y lodos.

Las operaciones de tratamiento biológico, por lo regular se acompañan, de operaciones de otras clases para conformar una planta de tratamiento de RPs capaz de reducir, en algunos casos eliminar e incluso sacar provecho de los contaminantes producidos en una instalación industrial. A continuación se muestra la descripción de algunos procesos en donde la utilización tratamientos de operaciones de tratamiento biológico juegan un papel fundamental.

BIORREDUCCIÓN DE GASES ÁCIDOS DE AZUFRE CON GENERACIÓN DE PRODUCTOS APROVECHABLES

La planta que se describe está pensada para dar tratamiento biológico a efluentes de gases de una planta industrial de tostado de minerales sulfurosos (sulfuros metálicos) para obtener el metal fundido correspondiente, ya que producen corrientes que contienen SOx predominando el SO_2.

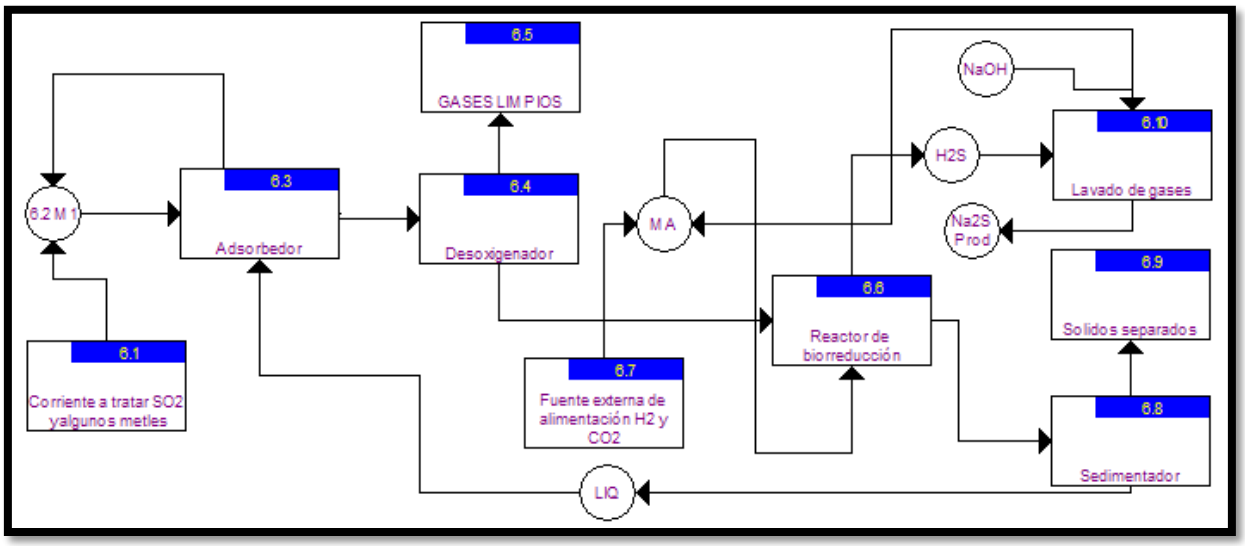


Figura 21. Esquema de tratamiento base de gases ácidos utilizando un reactor biológico de sultatoreducción que sirve de base para la creación de una operación económicamente rentable.

La **corriente sucia** llega a un **mezclador**, de éste sale una corriente que entra en la parte inferior del **absorbedor**, en donde los gases ácidos sulfurados (principalmente SO_2 y un poco de SO_3) generan los correspondientes ácidos al reaccionar con el agua que fluye a contracorriente, la mayor parte de ésta proveniente del sedimentador. Puesto que no toda la masa de gases será atrapada, la corriente de gases se recircula hacia el mezclador para sumarse a la corriente sucia y reingresar.

La corriente líquida que sale del absorbedor se lleva a una etapa de **extracción** en donde se elimina, además, el oxígeno atrapado, la corriente de **gases limpios** (básicamente CO_2) se evacua por la parte superior y la corriente líquida ácida se envía al **reactor de bioreducción de sulfatos**.

En este equipo, se lleva a cabo el proceso de reducción de los ácidos sulfúrico y sulfuroso, así como de los sulfatos de metales formados, por consorcios de microorganismos en donde una fracción importante de bacterias anaerobias autotróficas utilizan el CO_2 como fuente de carbono para la síntesis celular y el gas hidrógeno (H_2) para obtener energía, utilizando a los sulfatos y sulfitos como aceptores de electrones en una reacción no asimilatoria.

La **alimentación de CO_2 y H_2** provenientes de una fuente externa, se mezcla con la corriente de **recirculación de H_2** antes de entrar al biorreactor por la parte inferior para favorecer la difusión de estos gases en el lecho de éste y así, llegar a los microorganismos que los consumen. Éstos generan H_2S y H_2O que pasan a formar parte del seno del líquido, dependiendo del pH se establecerán los equilibrios entre las especies derivadas del H_2S (H_2S_g, $H2S_L$, HS^- y S^{-2}), si dicha variable se mantiene cerca del valor 7 (pH neutro) entonces las moles de H_2S líquido y en el gas será casi igual, propiciando que el reactor genere un flujo constante de H_2S gas y sulfuros de metales que precipitan del líquido.

La **fuente externa** de la alimentación puede ser, en un esquema industrial de producción de reactivos de valor económico, a partir del metano, haciéndolo reaccionar con agua para generar el CO_2 y H_2 mediante alguna tecnología comercial actual. El uso del CO_2 de la corriente sucia se evita puesto que puede afectar al biorreactor y el uso del CO_2 de la corriente de gases limpios contiene oxígeno que tampoco es adecuado.

La **salida de fase líquida** del biorreactor es enviada a un **sedimentador**, en donde los sólidos se separan, la corriente líquida clarificada se envía al absorbedor para aprovecharla en un circuito cerrado que no genera emisiones líquidas.

Los **sólidos separados**, residuos en este esquema, a su vez se pueden tratar para recuperar los sulfuros en ellos, una alternativa a llevarlos a confinamiento o incineración, es filtrarlos para separar los gránulos de biomasa de los sulfuros precipitados, recircular parte de los lodos al reactor de bioreducción y otra parte enviarlos a un biorector endógeno para estabilizarlos (destruir a los microorganismos) y someter a los sulfuros a una serie de cubas en donde, mediante la adición diversas mezclas de reactivos, se haga flotar selectivamente los sulfuros de cada metal, tal como hacen diversas empresas mineras para recuperar minerales (sulfuros) de Pb, Cu, Zn etc.

La salida de fase gaseosa del biorreactor, rica en H_2S se lleva a un **lavador de gases** del tipo de columna empacada, que lo hace reaccionar con una solución a contracorriente concentrada de sosa caústica, la **salida de fase líquida** contendrá el **Na_2S** que es un producto con valor comercial mientras que la **salida de fase gas**

contendrá los restos de **H_2 y CO_2** de la alimentación que no fueron consumidos por los microorganismos, por lo que esta corriente se recircula al mezclador de alimentación del reactor para aprovecharlos.

Los procesos biológicos pueden, además de tratar el residuo, generar beneficio económico si se hacen adecuadamente, como ejemplo se verá el presente, para ello se plantea un balance de materia de todo el proceso, tomando en cuenta las reacciones principales que ocurren, para hacer un análisis económico preliminar. El balance se expresa en la ecuación química siguiente:

$$4SO_2 + 8NaOH + 3CH_4 \rightarrow 4Na_2S + 3CO_2 + 10H_2O$$

Con base en la ecuación anterior se pueden calcular los costos de insumos y productos, como se muestra en la figura siguiente.

Balance de reaccion global de tratamiento de gases.

Especie	SO_2	NaOH	CH_4	Na_2S	CO_2	H_2O
PM	64	40	16	78	44	18
C.E.	4	8	3	4	3	10
kgmol	15.625	31.250	11.719	15.625	11.719	39.063
Masa (ton)	1.000	1.250	0.188	1.219	0.516	0.703
Costo/Valor $US/ton	0	-244	-140	506	400	0
Balance	0	-305.000	-26.250	616.688	206.250	0

Figura 22. Imagen de la hoja de cálculo en donde se muestra el balance de materiales y económico del proceso de tratamiento de gases ácidos con la generación de un producto útil

Como se puede ver, la diferencia de costos entre los reactivos usados y los productos con valor agregado es de US$285.44 si solo se considera vender Na_2S, sin embargo, si también se aprovecha el CO_2 (habrá que adicionar equipo) que tiene valor en el mercado, las ganancias aumentan a US$491.69 por tonelada de SO_2 tratada, información que es el punto de inicio de un análisis de ingeniería y económico mucho más detallado que tiene que considerar las ineficiencias del proceso, el impacto de las fluctuaciones de flujos, concentraciones, temperaturas etc. del gas a tratar, la adición del equipo necesario para entregar productos de calidad y alto valor, los costos de operación, costos de inversión y financiamiento etc. todo lo anterior sin mencionar el valor en sí de haber eliminado un efluente con contaminantes. La operación bien podría generar ganancias o al menos resultar en balance, muy barata.

IMPACTO AMBIENTAL DE LA BIORREDUCCIÓN DE GASES ÁCIDOS DE AZUFRE CON GENERACIÓN DE PRODUCTOS APROVECHABLES

Las emisiones a la atmósfera incluyen el venteo de gases limpios que es principalmente CO_2, también puede haber emisiones fugitivas que incluye SO_2, SO_3, O_2, CO_2 y H_2. Si el bio reactor utiliza un calentador entonces habrá gases de combustión que dependerán principalmente del combustible utilizado.

Las corrientes líquidas de desecho pueden incluir purgas del sistema con sulfuros de metales (Pb, Zn y Cu principalmente para este caso), DBO, DQO y microorganismos. Los residuos sólidos son los sulfuros precipitados producto de la actividad biológica que se pueden convertir en fuente de metales.

PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Estas instalaciones se encargan de eliminar la mayor parte de los contaminantes de efluentes industriales y municipales antes de descargar el agua al medio ambiente o incluso para reutilizarla o consumirla nuevamente, la secuencia de tratamientos de agua por lo regular incluye operaciones biológicas de algún tipo, complementadas por operaciones físicas y químicas.

La complejidad de éstas también está en función del tipo de agua a tratar por lo que siempre se prefiere tratar residuos en cuanto se generan, en plantas con sistemas especializados, como las de tratamiento de neutralización, de corrientes crómicas, cianuradas, con alto contenido de pH, de hidrocarburos etc. como se ha visto en las diferentes técnicas presentadas, sin mezclarse con otros residuos líquidos, esto cuando no pueda evitarse la generación y sea imposible el reciclaje y/o recuperación en el proceso.

A continuación se muestra un esquema de tratamiento de aguas y sus correspondientes lodos (que son RPs) como ejemplo práctico de una aplicación muy común de las operaciones de tratamiento biológico.

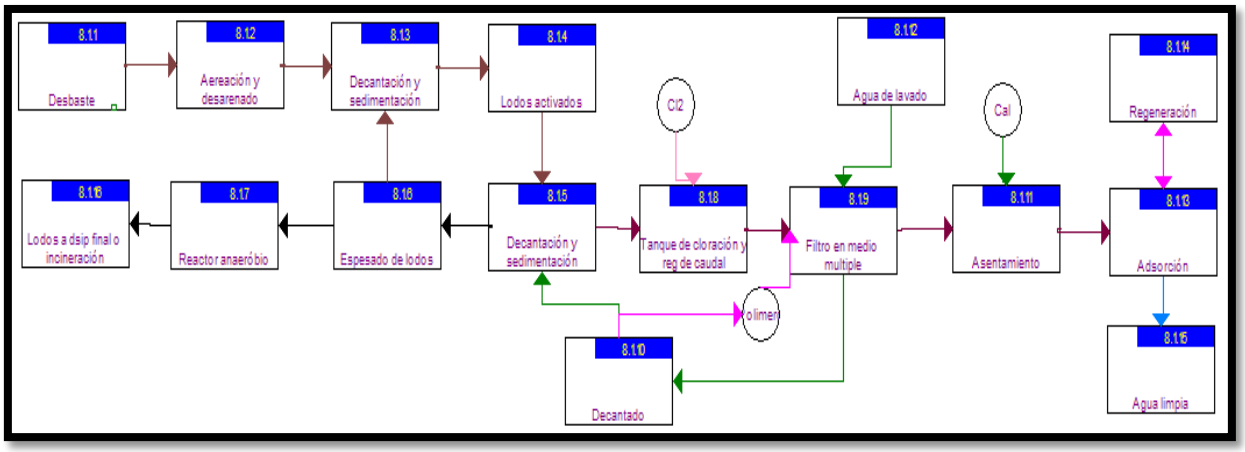


Figura 23. Planta de tratamiento de aguas residuales, remueve materia orgánica y fósforo.

La corriente entra a las primeras operaciones físicas de remoción de sólidos mayores

o desbaste, para luego seguir un estanque de sedimentación de **desarenado** que retira a su vez a sólidos más pequeños y de densidad mayor que el agua, en éste la corriente también se aérea para luego entrar a un sistema de **lodos activados**, en donde un consorcio de microorganismos mayormente aerobios empiezan la degradación de la materia orgánica presente.

La corriente una vez lista, se pasa a un **decantador y sedimentador** en donde se separa la corriente líquida de los lodos generados por la asimilación de la fuente de materia orgánica, éstos se envían a un equipo de espesado que retira el exceso de agua, recirculándola hacia el sedimentador anterior, los lodos se conducen a un **reactor anaerobio** endógeno que al no tener aporte de nutrientes adicional, se auto consume, destruyendo a los microorganismos que contiene, en el proceso se genera **metano** que es aprovechable para generar energía eléctrica, los lodos estabilizados se pueden llevar a un vertedero o a incineración.

La corriente líquida se lleva a un **tanque de cloración y regulación de caudal**, como su nombre lo indica, se adiciona cloro y un polímero orgánico que ayuda a la coagulación de sólidos y a la eliminación del fósforo, los sólidos se recogen y se **decantan**, el polímero que queda libre en el agua se **recircula** para adicionarlo al filtro con la correspondiente adición de polímero nuevo, el efluente líquido se envía a un tanque de **asentamiento** en donde se adiciona **cal** (CaO) que también ayuda eliminar coloides y compuestos de fósforo, los sólidos formados se eliminan en un filtro con carbón activado, mismo que cuando se satura se envía a **regeneración** mientras que el agua limpia se envía al depósito de agua limpia, algunas plantas aquí realizan la desinfección con hipoclorito de sodio para asegurar la calidad de la misma.

IMPACTO AMBIENTAL DE LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

De forma general, las emisiones al aire provenientes de estas plantas, son principalmente gases de efecto invernadero, principalmente el metano, proveniente de procesos biológicos, que puede ser colectado y utilizado como fuente de energía o por lo menos debe de ser conducido a un quemador elevado para ser destruido, también pueden generarse CO_2 y N_2O aunque en menor grado. Las emisiones al aire de estas plantas se detallan en el AP42, sección 4.3, programa WATERS9 de la EPA, disponible sin cargo, ayuda a estimar estas emisiones (USEPA, 1998b).

Las descargas (emisiones) de aguas tratadas pueden incluir grasas y aceites, sólidos suspendidos totales, nitrógeno total, fosforo total, metales pesados (como el As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), materia orgánica (medida como DBO) entre otros. Se espera que los parámetros de descarga estén dentro de las regulaciones y normatividad correspondiente, para el reporte de la COA se deben de reportar todos los contaminantes que se existan (o se detecten), no solo aquellos obligados por la ley, los contaminantes no normados se pueden estimar mediante factores de emisión, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.

OPERACIONES DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO PARA RESIDUOS PELIGROSOS

Para detallar con más precisión a los tratamientos biológicos (operaciones), independientemente de en qué instalación se encuentren o en que se secuencia se integren, se dará una breve descripción de los más comunes, puesto que la información es general no es posible detallar los contaminantes generados ya que, como la aplicación de cada uno y la secuencia de ellos, depende del tipo particular de RP que va a recibir tratamiento.

Lodos activados. El proceso original se desarrolló en Inglaterra en 1914 por Andern y Locket, actualmente existen muchas variantes del original pero en esencia consta de un reactor en el que se tiene un cultivo de bacterias aerobias (y otros microorganismos) en suspensión, el ambiente rico en oxígeno se consigue mediante la "inyección" de este gas mediante difusores y por lo general, cuenta con un sistema de agitación o mezclado para garantizar el transporte de los nutrientes y productos en el seno del líquido (Metcalf-Eddy, 1994).

Al reactor, se introduce una corriente acuosa con residuos orgánicos que son degradados (consumidos) por dichas bacterias según su tipo y la estequiometria de las reacciones que llevan a cabo (para vivir), después de cierto tiempo (de residencia), la mezcla contenida en el reactor es conducida a un tanque de sedimentación en donde las células se separan del agua tratada, una parte de éstas es recirculada al reactor con el fin de mantener una concentración predeterminada de ellas, mientras que el resto es purgada y corresponde al crecimiento celular de las bacterias del reactor, este parámetro por lo general se puede calcular para dimensionar el reactor y fijar el caudal de recirculación aunque durante la operación se ajusta (Metcalf-Eddy, 1994).

El éxito de estos tratamientos depende de la adaptación de un consorcio de bacterias a un sustrato (corriente a tratar) en particular, por lo que el arranque suele ser delicado y más tratándose de residuos con características peculiares, durante su desarrollo, las bacterias establecen cadenas de degradación de los compuestos presentes en la corriente, generando una gran cantidad de compuestos intermedios, que, dependiendo de las condiciones particulares, pueden llegar hasta compuestos oxidados de baja energía como sulfatos, nitritos, carbonatos entre otros, más materia orgánica integrada a las mismas células vivas (Metcalf-Eddy, 1994).

Las bacterias comúnmente utilizadas en los tratamientos de lodos activados son del tipo Gramm negativas como las pertenecientes a los generos Pseudomonas, Zoogloea, Archromobacter, Flavobacterium, Nocardia, Bdellovibrio, Mycobacterium, Nitrosomonas, Sphaerotilus,Thiothrix y Geotrichum entre otras (Higgins, 1975). Además de las bacterias, otros microorganismos participan como diversos géneros de protozoarios que ayudan eliminar del agua a aquellas bacterias que no floculan (cualidad importante para poderlas separar del agua tratada) y los rotíferos consumen partículas biológicas que no sedimentan entre otras funciones.

Actualmente existen consorcios de microorganismos con una gran adaptación a determinados tipos de corrientes y también se ha trabajado con especies previamente adaptadas y en algunos casos, también mejoradas genéticamente para

aumentar su capacidad de adaptación y degradación de ciertos sustratos (contaminantes) como ciertas sustancias halogenadas aunque todavía no se utilizan en forma controlada y específica (USEPA, 1989b).

Como tratamiento de residuos peligrosos, se utiliza para eliminar compuestos orgánicos solubles en corrientes acuosas, cuando la DBO es menor a 11,000ppm, que puede incluir, pesticidas, aceites y grasas (concentración máxima que se determina en cada caso), también sirve para remover bajas concentraciones de metales pesados (USEPA, 1989b).

Estos tratamientos generan gases como el CO_2 y N_2O de procesos de nitrificación, desnitrificación y lodos que contienen una concentración mayor de los contaminantes (metales pesados, sustancias orgánicas diversas, algunas de ellas no biodegradables, sales, otros inertes) más aparte biomasa no estabilizada (activa), éstos tienen que ser tratados antes de ser desechados (USEPA, 1989b).

Lagunas aerobias. Estos sistemas de tratamiento son muy similares a los de lodos activados, solo que en lugar de un reactor construido se utiliza un depósito o recipiente excavado en el terreo, tienen un volumen considerablemente mayor, por lo tanto, el tiempo de residencia (hidráulico y celular si es el caso) también es mayor, seguidas de tanques o estanques de sedimentación, pudiendo tener recirculación de los lodos o no, además, actualmente hay aquellas cuentan con difusores, aireadores y/o agitadores para asegurar que existan condiciones aerobias en toda su extensión (Metcalf-Eddy, 1994).

En cuanto a la descripción biológica de éstas, se pueden tratar igual que un sistema de lodos activados explicado anteriormente, se utilizan para tratar efluentes (líquidos) industriales con contenido orgánico que presenta una biodegradación lenta, requieren de una gran área, frecuentemente se instalan en climas templados (según las bacterias y microorganismos presentes) y los lodos de purga contienen por lo general metales pesados, compuestos orgánicos intermedios, derivados de la acción de los microorganismos y biomasa activa que tienen que ser tratados antes de ser desechados (USEPA, 1991).

Digestión aerobia. Es una forma de tratar los lodos provenientes de tratamientos biológicos, que constituyen en sí, un residuo peligroso, actualmente se utilizan reactores aerobios con inyección de oxígeno puro o con aire.

En la digestión aerobia con aire (convencional), el lodo se airea durante un largo período de tiempo en un recipiente o tanque abierto, utilizando difusores o aireadores convencionales, continuando con otro periodo de sedimentación, frecuentemente en otro recipiente, permitiendo un proceso continuo. Para el caso de utilizar oxígeno, el proceso es igual solo que se utiliza oxígeno puro (más del 80% en peso), también existe la opción de utilizar calefacción (para bacterias termófilas) calentando entre 25 y 50ºC arriba de la temperatura ambiental, lo que acorta los tiempos de residencia (3 o 4 días) y aumenta la eficiencia de eliminación de la fracción biodegradable. Considerando la forma en que funcionan, los reactores de digestión aerobia son de

flujo arbitrario o variable sin recirculación (Metcalf-Eddy, 1994).

Durante la digestión aerobia, los microorganismos son privados del influente con el sustrato que los alimenta (y que contiene los contaminantes que se desea eliminar), por lo que empiezan a consumir su propio protoplasma para llevar a cabo sus funciones vitales básicas, a esta forma de "vivir" se le conoce como "endógena", su tejido celular se oxida utilizando el oxígeno disponible hasta formar CO_2 y NH_3 hasta un 80% aproximadamente, ya que el resto de la fracción de tejido consta de compuestos inertes y orgánicos que no son biodegradables (Metcalf-Eddy, 1994).

Como ya se ha mencionado, se utilizan para tratar lodos activados, como los ya descritos, provenientes de la purga, también se pueden mezclar lodos de otros procesos de tratamiento biológico, además, en ocasiones se adicionan diversas sustancias para incentivar el crecimiento de una especie en particular, ayudar a degradar algún contaminante en particular entre otros (USEPA, 1989b).

Filtros percoladores. Consiste en un estanque o laguna circular, con un lecho formado por un medio permeable que sirve de medio de sostén a los microorganismos que degradan el sustrato (contaminantes en este caso), éstos forman una película fina que al tacto se percibe pegajosa y viscosa, usualmente, se emplean piedras de entre 2.5 a 10cm de diámetro (no necesariamente son esferas), la profundidad del lecho generalmente está entre 0.9 y 2.4m, aunque también existen piezas "plásticas" que posibilitan lechos de hasta 12m de profundidad, la corriente a tratar se rocía por encima del lecho mediante un distribuidor que gira, en la parte inferior, el filtro cuenta con un sistema de drenaje para retirar el efluente (agua tratada) (Metcalf-Eddy, 1994).

A medida que los microorganismos degradan el sustrato, se reproducen, por lo que la película adherida al medio de sostén (piedras, piezas plásticas etc.) se hace más gruesa con el tiempo, dependiendo de la carga hidráulica y la de sustrato principalmente, hasta que llega un momento que los microorganismos cercanos a la superficie del medio de sostén ya no reciben oxígeno (por difusión) y empiezan una fase endógena, conforme esta capa de microorganismos se auto consume, pierden su capacidad de adherencia hasta que finalmente el flujo desprende a la capa de microorganismos (Metcalf-Eddy, 1994).

Para aumentar la rentabilidad, efectividad y eficiencia de estos filtros, actualmente se utilizan consorcios microbianos en donde existe una gran variedad de especies diferentes, siendo de gran importancia las bacterias facultativas (pueden operar con o sin oxígeno), conviviendo con bacterias aerobias y anaerobias, hongos, algas y protozoarios y en algunos casos, también se encuentran larvas de insectos y caracoles (Metcalf-Eddy, 1994).

Algunos ejemplos de especies de bacterias presentes en los filtros, son los Achromobacter, Flavobacterium, Pseudomonas y Alcaligenes, en zonas más interiores de la película prosperan otras como las Sphaerotilus natans y Beggiatoa, las bacterias Nitrosomonas y Nitrobacter generalmente se encuentran en las partes

bajas del filtro, estos microorganismos son los principales encargados de la degradación del sustrato (contaminantes) (Higgins, 1975).

Los hongos que cohabitan en el lecho del filtro no degradan prácticamente nada pero ayudan a la estabilización del pH creado condiciones propicias para el resto del consorcio, por lo general su contribución se vuelve significativa en condiciones ácidas, algunas especies presentes que se han identificado son las Fusazium, Mucor, Penicilinum, Geotrichum, Sporactichum y levaduras diversas. En ocasiones, el crecimiento descontrolado de los hongos puede ser contraproducente porque disminuyen la ventilación e incluso tapan el filtro (Higgins, 1975).

Las algas que también se pueden encontrar en estos filtros, proporcionan oxígeno al resto de los microorganismos aunque representan un riesgo mayor que los hongos a la operación por su crecimiento relativamente rápido bajo ciertas condiciones.

Los protozoarios, igual que para los lodos activados, participan ayudando a controlar a las bacterias, evitando que estén sueltas en el seno del líquido, son predominantemente del género Ciliata, Vorticella, Opercularia y Epistylis.

Por último, las poblaciones de microorganismos presentes en el filtro, van cambiando a lo largo de la operación, influidos por las condiciones de ésta, adaptándose en conjunto para sobrevivir y prosperar en el medio en donde están, lo que se refleja en una mayor eficiencia de tratamiento, éste puede incluir el tratamiento de efluentes industriales con cargas de materia orgánica usualmente de menos de 10,000 ppm (DBO) aunque se llega a tratar efluentes más cargados con filtros profundos y bien adaptados para el tipo de residuo en particular, además, la carga orgánica puede incluir múltiples hidrocarburos lineales, fenoles, formaldehido, compuestos poli cíclicos entre otros (USEPA, 1989b).

Filtros de pretratamiento. Esencialmente son de la misma naturaleza que los filtros percoladores, solo que tienen una carga hidráulica mayor y sirven para reducir la carga del sustrato (materia orgánica) a tratar para hacerla más accesible a tratamientos posteriores (biológicos o de otro tipo, según se necesite. Los consorcios microbiológicos en principio son parecidos aunque cambian debido a las condiciones de operación.

Biodiscos. Estos sistemas son reactores de contacto rotativos propiamente, que son constituidos por una serie de discos de poli(estireno) o PVC colocados sobre un eje, puestos uno cerca del otro, éstos giran lentamente, sumergiendo una parte de ellos en el agua a tratar (Metcalf-Eddy, 1994).

Las colonias de microorganismos crecen en la superficie del disco, formando una película fija, la rotación permite que los microorganismos se pongan en contacto con el sustrato y con el oxígeno del aire, que se introduce por difusión, el mismo movimiento de los discos promueve la eliminación del exceso de biomasa en él, manteniendo una película de grosor en un intervalo de valores deseado, los biodiscos se pueden utilizar como tratamiento secundario, para eliminar materia

orgánica y para la nitrificación (Metcalf-Eddy, 1994).

Como sistemas de tratamiento, soportan más las variaciones del influente a tratar, para el caso de RPs sirven también para tratar efluentes con características similares a los filtros percoladores, conteniendo solventes y compuestos orgánicos halogenados, aunque diversas empresas tienen sistemas cuya capacidad de tratamiento y eficiencia aumenta para efluentes bien caracterizados (USEPA, 1989b).

Reactores de lecho compacto. Estos reactores se pueden describir como un tanque (reactor), en cuyo interior se introduce un medio que sirve de sostén a los microorganismos, el agua a tratar se introduce por la parte inferior por algún sistema, según el caso, el oxígeno por lo regular se introduce directamente en el agua a tratar.

Al igual que los casos anteriores, las poblaciones de microorganismos presentes en el rector, van cambiando a lo largo de la operación, influidos por las condiciones de ésta, adaptándose en conjunto para sobrevivir y prosperar en el medio en donde están, lo que se refleja en una mayor eficiencia de tratamiento, éste puede incluir el tratamiento de efluentes industriales con cargas de materia orgánica usualmente de menos de 10,000 ppm (DBO) aunque se llega a tratar efluentes más cargados con filtros profundos y bien adaptados para el tipo de residuo en particular, además, la carga orgánica puede incluir múltiples hidrocarburos lineales, fenoles, formaldehido, compuestos poli cíclicos entre otros (USEPA, 1989b).

Compostaje. Es un tratamiento aerobio (aunque en ciertos casos y circunstancias también participan organismos anaerobios) que busca tratar residuos industriales con gran cantidad de sólidos, de manejo especial, que de no manejarse adecuadamente, pueden llegar a ser peligrosos debido a que los altos volúmenes y a la alta carga de materia orgánica puede propiciar la generación de agentes biológicos dañinos para la salud y el ecosistema (Emison, 2010).

Los residuos que son adecuados para este tratamiento son residuos sólidos urbanos (biodegradables), algunos fangos industriales o de tratamiento de aguas, los derivados de mataderos, zonas agrícolas, granjas, ranchos de ganadería, lodos de depuración, de centros procesadores de pescado (residuos no aptos para harinas) Para el caso de los residuos peligrosos se tratan residuos sólidos que contengan hidrocarburos aromáticos policíclicos, pesticidas (hidrocarburos cíclicos, aromáticos halogenados), explosivos (nitrocelulosa, trinitrotolueno, RDX entre otros), gasolinas, naftas, aceites y grasas. También se puede utilizar la técnica para limpiar suelos contaminados (Emison, 2010), cuando es el caso anterior algunos autores lo llaman “cultivo de tierra”.

Para lograr una buena composta, se mezclan los diferentes residuos formando pilas, procurando un balance adecuado de nutrientes, miden entre 1.2 a 2m de altura por 2 a 4m de ancho, de longitud variable, generalmente de sección trapezoidal o semicircular, la determinación exacta del tipo de pila toma en cuenta la ventilación, el tipo de material presente, la temperatura del ambiente, de ser necesario, éstas se

guardan en naves cubiertas, sin paredes para reutilizar el agua de los lixiviados y de la lluvia en la pila (Emison, 2010).

Una vez construida la pila, se voltea utilizando máquinas adecuadas para ayudar al mezclado, a liberar el calor que se llegue a entrampar, favorecer la porosidad y la aireación, controlar la humedad, se cuida de que las máquinas no pasen sobre partes de la pila para no compactar el material (Emison, 2010).

Cuando se tienen materiales relativamente homogéneos como los lodos mezclados con un sustrato seco y poroso como el aserrín, se puede optar por hacer pilas estáticas ventiladas, que consisten en apilar los residuos a tratar sobre tubos o sobre una solera porosa que se conecta a un sistema de suministro de aire que aspira o insufla cada vez que un sensor de temperatura indica un aumento por encima de la temperatura óptima, de tal manera que se evita el volteo. El proceso suele durar de 2 a 3 meses para las pilas simples y para pilas estáticas ventiladas de 1 a 2 meses, sin contar con el tiempo de maduración, en el cual disminuye la demanda de oxígeno, la actividad de degradación y se estabiliza el producto (Emison, 2010).

También es posible hacer el composteo en sistemas cerrados, utilizando túneles, contenedores o tambores, usando sistemas de ventilación forzada y sistemas de mezclado de residuos, utilizando tambores es posible hacerlos rotar para favorecer la mezcla y libración de gases, además en estas instalaciones se pueden tomar los gases producidos y tratarlos (por ejemplo con un biofiltro) para eliminar el olor. Para tratar residuos considerados como peligrosos (Emison, 2010), se prefiere el uso de estos sistemas (SEMARNAT, 2007).

Los seres vivos que intervienen en el proceso por lo general son bacterias y hongos, aunque también se utilizan lombrices y en algunos casos, se han utilizado gallinas, si se busca hacer productos de alto valor como abonos, se prefiere que los residuos estén libres de pesticidas, sustancias cloradas, hidrocarburos de cadena larga, de metales pesados, inertes (como trozos de vidrio) ya que disminuyen la calidad de los productos, el más común es el compost y el humus (que es de mejor calidad y más valor nutricional como fertilizante) (Emison, 2010), para el caso del tratamiento de residuos peligrosos muchas veces es suficiente con eliminar de éstos las sustancias con características CRETIB aunque en algunos casos se pueden obtener productos útiles como abono, en otras no, por lo general el residuo tratado no necesita de tratamientos posteriores (SEMARNAT, 2007).

Las empresas que hacen estos tratamientos, por lo general, cuentan con una reserva de “otros residuos” que sirven para ajustar las pilas como productos de origen agrícola (pajas de cereales, rastrojos, restos de plantas hortícolas, cultivos industriales, desechos de frutas, cortezas de árboles etc.) productos de origen industrial (subproductos de extractos y destilación de vegetales, lodo de depuradoras biológicas de la industria agro alimentaria, subproductos de aserraderos etc.), productos de origen citadino (otros residuos sólidos urbanos), productos de origen animal (gallinaza, estiércol etc.), e incluso, nutrientes y aditivos para adicionarse cuando sea necesario, también es frecuente que se tengan equipos para triturar los

desechos ya que su heterogeneidad lo hace necesario (Emison, 2010), (SEMARNAT, 2007).

El compost, dependiendo de la calidad que posea se puede utilizar como fertilizante en parques urbanos, reforestación de bosques, replantación de taludes, restauración de zonas tratadas o recuperadas, para la fabricación de bioflitros, para abono en actividades agrícolas entre otros (Emison, 2010).

Digestión anaerobia. Es generalmente utilizada para el tratamiento de lodos, en estos reactores, se da la degradación de la biomasa y materia orgánica presente en ausencia de oxígeno diatómico, dada su efectividad, son también utilizados para tratar ciertos residuos industriales peligrosos.

La materia orgánica se descompone, llegando hasta CO_2 y CH_4, en un reactor completamente cerrado, el lodo de proceso o fango de tratamientos biológicos se introduce al reactor en forma continua o por lotes y permanece por tiempos que varían según el caso, actualmente existen digestores de baja y de alta carga, para los primeros, no se usa calefacción y los tiempos de retención son relativamente largos (30 a 60 días), en los segundos se utiliza calefacción y el reactor incluye sistemas de mezclado y el tiempo de retención es generalmente menor a 15 días, para tratar residuos de muy alta carga o con compuestos “difíciles de degradar” se suelen instalar ambos sistemas, o incluso secuencias de reactores anaerobios de alta y baja carga acompañados de otros tratamientos biológicos previos y/o posteriores, acompañados de un sistema de recuperación de gas y de producción de energía eléctrica (Metcalf-Eddy, 1994).

La transformación del sustrato (contaminantes) se lleva a cabo en 3 etapas, la primera es de tipo enzimático, destruyendo sustancias de alto peso molecular a otras menores que son susceptibles de ser aprovechados, en la segunda, los productos de la primera son metabolizados para integrarse a la biomasa y generar energía, en la tercera, los productos de la etapa anterior son a su vez consumidos generando energía y dando origen a productos como el metano, el dióxido de carbono, H_2S, en ciertos casos las dos primeras etapas son simultáneas (Metcalf-Eddy, 1994).

Dentro del consorcio de microorganismos presentes en estos reactores esta el grupo de bacterias no metanogénicas que producen enzimas para hidrolizar las moléculas grandes, produciendo ácidos orgánicos como el acético y propiónico, generalmente conformado por bacterias facultativas o anaeróbias como las Clostridium spp, Petococcus anaerobus, Bifidobacterium spp, Desulphovibrio spp, Escheriquia coli entre muchos otros. El segundo grupo de microorganismos convierte los ácidos orgánicos en metano y dióxido de carbono, en este grupo por lo general solo hay bacterias anaerobias estrictas y son llamadas en conjunto “metano génicas” como las Methanobacterium, Methanobacillus y Methanosarcina, por lo general, tienen tasas de crecimiento relativamente lentas y por ello se les considera como la etapa limitante o de control de todo el tratamiento (Metcalf-Eddy, 1994).

En algunos tratamientos, se incluyen bacterias metanogenicas que son capaces de

tomar otros sustratos, haciendo más resistente al consorcio del reactor y por ende más eficiente y flexible para dar tratamiento anaerobio, estos sustratos son ácidos grasos de hasta 6 átomos de carbono (caproico, valérico, butírico, propiónico, acético y fórmico), alcoholes lineales o iso, de uno a cinco átomos de cadena de carbono (pentanol a metanol, isopentanol e iso butanol) y finalmente aquellas que son capaces de tomar gases disueltos como el H_2, CO, CO_2 (Higgins, 1975).

Además, pueden incluirse, con previa selección y adaptación, otros grupos de bacterias que pueden consumir diferentes sustratos como sulfatos, sulfuros, nitratos, lo que hace posible que se eliminen del efluente a tratar metales pesados.

Este tratamiento puede utilizarse para eliminar altas cargas de materia orgánica y si se utilizan consorcios de microorganismos adecuados, se pueden eliminar diversos metales pesados con capacidad que varía según el caso, se pueden incluir la eliminación de efluentes con proteínas y compuestos orgánicos cíclicos, compuestos orgánicos clorados (en concentración baja a moderada), como los BPCs (con bacterias previamente adaptadas o incluso con modificaciones genéticas) (USEPA, 1989b), estos reactores por lo general no se utilizan para tratar efluentes industriales con hidrocarburos de cadena larga sin un tratamiento previo que los haga más digeribles para los microorganismos. Los lodos producidos contienen microorganismos, generalmente metales y compuestos de ellos según el residuo tratado y otros compuestos inertes.

Reactor anaerobio de contacto. Este sistema es similar al anterior, pero se utiliza más para dar tratamiento anaeróbio a corrientes más líquidas que los fangos, el efluente industrial se mezcla con lodo anaeróbio antes de entrar al reactor anaerobio (sellado), ahí se promueve la mezcla por medio de sistemas de agitación y en algunos casos se cuenta con calefacción, adentro ocurren procesos similares a los descritos para la digestión anaerobia (Metcalf-Eddy, 1994).

Una vez terminada la digestión anaerobia por contacto, el contenido del reactor se pasa a un clarificador en donde se separa el agua tratada del lodo, mimo que se recircula para repetir la operación, estos sistemas sirven para tratar efluentes industriales con alto contenido de materia orgánica compuesta de proteínas, compuestos clorados, metales pesados (con las bacterias previamente adaptadas y/o modificadas genéticamente para el caso), por lo general no se utiliza para tratar residuos de petróleo con hidrocarburos de cadena larga (a menos que existan otros tratamientos previos) (Metcalf-Eddy, 1994), (USEPA, 1989b).

Filtros anaerobios. Consiste básicamente en una columna rellena de empaques que sirven de medio de sostén para los consorcios de microorganismos que contienen las bacterias anaerobias, el efluente industrial a tratar entra por la parte de abajo, poniéndose en contacto con la película fija superpuesta en la superficie del empaque, estos sistemas tienen un alto nivel de retención celular (los microorganismos se “agarran” fuertemente al empaque) por lo que es posible tener tiempos de retención hidráulicos relativamente cortos, igual que en otros sistemas, los hay para diferentes tipos de cargas, siendo aquellos sin calefacción para las bajas y con ella para las

altas (Metcalf-Eddy, 1994).

La descripción de los fenómenos biológicos en el interior es parecido al ya descrito para la digestión anaerobia aunque con las consideraciones de transporte de materia típicos para sistemas de película fija (Higgins, 1975).

En cuanto a la efectividad del tratamiento, puede servir tratar efluentes industriales con alto contenido de materia orgánica compuesta de proteínas, compuestos clorados, metales pesados (con las bacterias previamente adaptadas y/o modificadas genéticamente para el caso), por lo general no se utiliza para tratar residuos de petróleo con hidrocarburos de cadena larga (a menos que existan otros tratamientos previos) (Metcalf-Eddy, 1994), (USEPA, 1989b).

Estanques anaerobios. Son parecidos a los aerobios, solo que por lo general más profundos ya que no se necesita oxígeno y en ocasiones son cerrados o aislados para conservar la energía, se utilizan para tratar efluentes industriales con una concentración de sólidos mucho mayor permitiendo la sedimentación de éstos, con frecuencia se adaptan a ellos sistemas de recuperación de metano y en ellos se logra una alta eficiencia de remoción de materia orgánica (Metcalf-Eddy, 1994).

La descripción de los fenómenos biológicos en el interior es parecido al ya descrito para la digestión anaerobia aunque con las consideraciones de transporte de materia típicos para sistemas de película fija (Higgins, 1975).

Como otros tratamientos anaerobios, el tipo de contaminantes que se pueden remover, dependen mucho de los microorganismos utilizados, estos pueden incluir (igual que el anterior) proteínas, colorantes orgánicos (quinonas, azo y diazo compuestos entre otras, compuestos clorados, metales pesados (con las bacterias previamente adaptadas y/o modificadas genéticamente para el caso), por lo general no se utiliza para tratar residuos de petróleo con hidrocarburos de cadena larga (a menos que existan otros tratamientos previos) (Metcalf-Eddy, 1994), (USEPA, 1989b).

Estanques facultativos. Son muy similares a los anteriores, solo que tienen una zona aerobia, generalmente la más superficial y otra anaerobia, que es la más profunda y en donde los sólidos se depositan y degradan por la acción de microorganismos (anaerobios) y una zona mixta en donde hay especies facultativas, aerobias y anaerobias que conviven en simbiosis.

La descripción de los fenómenos biológicos en ellos es como ya se ha visto solo en lo general, porque en los detalles son más complejos, por lo que son difíciles de modelar, lo que hace que se tomen en cuenta variables de operación que por experiencia se tienen de instalaciones que los utilizan más que aquellas derivadas de la cinética, termodinámica y fenómenos de transporte.

El uso es en general como los estanques anaerobios, la decisión de usarlos y su diseño depende de las características de cada caso en particular.

Tratamiento con hongos y bacterias. Estos tratamientos son parecidos a los descritos anteriormente (que utilizan bacterias principalmente) en cuanto a los equipos y medios para darlos, sin embargo, la biomasa utilizada principalmente (dentro de ellos) son hongos de diversos tipos, dadas las capacidades de estos organismos de producir enzimas y degradar sustratos, también se utilizan en reactores de lecho fijo compuesto de fibras naturales (como el agave) o con trozos de polietileno, poliuretano, vidrio, perlas de sílice entre otros, o en torres empacadas con empaques de polietileno, poliuretano o cerámicos (Cohen., 2001).

Los hongos forman películas también, estos tratamientos se han implementado para tratar efluentes de industrias papeleras, que contienen metales pesados y cadenas orgánicas de celulosa, hemicelulosas, xilanos y lignina entre otras, utilizando hongos basidiomicetos como los Trametes versicolor, Pleurotus ostreatus, hongos de putrefacción blanca (son varios, habitan en la madera) entre otros (USEPA, 1989b), (USEPA, 1991), (Cohen., 2001).

Otros tratamientos que incluyen a los hongos como agentes productores de enzimas sirven para tratar efluentes contaminados con compuestos aromáticos policíclicos, sustancias organofosfatadas, halogenadas, plaguicidas diversos, colorantes textiles entre otros (Cohen., 2001).

Muchos de los tratamientos biológicos actuales involucran sistemas aerobios, anaerobios y facultativos que combinan bacterias y hongos como microorganismos “clave” (no solo “auxiliares” como se describió en sistemas anteriores) para la degradación de contaminantes, ya sea dentro del mismo sistema, en simbiosis o como operaciones secuenciales. (Cohen., 2001), en estos sistemas, es importante contar con especies que puedan de alguna manera convivir juntas, es decir, que las sustancias producidas por unas al menos no maten o limiten severamente a las otras y que no generen de forma indirecta, condiciones que afecten el equilibrio de estas (Cohen., 2001).

Como ejemplos de sistemas que utilizan con éxito a hongos y bacterias como degradadores del sustrato (contaminantes), existe un tratamiento de aguas residuales con altas concentraciones de lignina y celulosa que es capaz de producir 1,3 butanediol que se puede utilizar como biocombustible, otros logran eliminar la mayor parte de la carga del sustrato (contaminantes) a efluentes industriales contaminados con fenoles y sus derivados, Hg, Cd, nitrilos aromáticos y alifáticos, acrilonitrilos, nitroglicerina (Brisse, 2006).

Biosorción. Una de las técnicas desarrolladas recientemente para remover de un efluente industrial metales pesados (principalmente) consiste en colocar hongos y/o bacterias en un soporte poroso para que lo iones metálicos queden atrapados en la superficie del soporte y en la superficie de la biomasa, un soporte utilizado para esto es el carbón activado, en su superficie interior, que es muy extensa (de hasta 2,000m^2 por gramo) se inmoviliza una capa de hongos y/o bacterias como aspergillus terreus, escheriquia coli, arthobacter viscosus, Saccharomyces cervisae, Ph

Chryosporium entre otras, formando filtros o piezas de empaque para reactores de tratamiento biológico (Reyes, 2006).

Los resultados obtenidos reportan ventajas como el bajo costo, alta capacidad para acumular iones metálicos, capacidad de tratar grandes volúmenes de agua contaminada, capacidad de manipular varios metales pesados y mezclas de residuos, un volumen reducido de residuos producidos (carbón activado con metales adsorbidos en la biomasa contenida en su interior), buen desempeño en un gran intervalo de valores de temperatura, pH y cargas iónicas, las capacidades de adsorción varían para cada caso, teniendo desde 3.3 mg/g (gramos del metal (ion) por gramo del material de soporte y la respectiva capa de biomasa) hasta 26.4 mg/g, para metales como Cr^{+6}, Pb^{+2}, Ni^{+2} y en algunos casos de hasta más de 160mg/g, otros soportes que se han utilizado son el quitosán, alúmina cerámica, matriz porosa de poliuretano y carbón activado granular (Reyes, 2006).

Tratamiento enzimático. Consiste en poner en contacto una mezcla de estas sustancias con el efluente a tratar, utilizando algún tipo de reactor en donde se dosifican las sustancias y se les da tiempo para actuar sobre los componentes presentes en la corriente (contaminantes), la selección de las enzimas va en función con el tipo de contaminantes presentes, pudiendo eliminar proteínas, algunas grasas, carbohidratos, compuestos aromáticos poli cíclicos, entre otros que dependerán del estudio y caracterización de los efluentes, estos tratamientos por lo general los desarrollan empresas que generan residuos peligrosos de un tipo muy particular, así, el tratamiento puede ser específico, si el tratamiento se hace para corrientes con una mayor diversidad de contaminantes éstas reciben tratamientos previos para acondicionarse al presente (Cohen., 2001), (USEPA, 1991)

LX. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RESIDUOS PELIGROSOS

El tratamiento térmico es una solución para reducir el volumen de residuos no reciclables ni reusables, así como volver inertes a los peligrosos. En ocasiones es posible generar energía eléctrica (WtERT, 2009); ofrecen un tiempo de limpieza rápido, aunque a un costo relativamente elevado (FRTR, 2011a). Los más usuales son la incineración, la pirolisis y la gasificación, mismos que se ven con más detalle adelante.

INCINERACIÓN

Fue descrita anteriormente como tratamiento de residuos biológico-infecciosos.

PIRÓLISIS

Es un proceso fisicoquímico mediante el cual el material orgánico se descompone por la acción del calor, en una atmósfera deficiente de oxígeno y se transforma en una mezcla líquida de hidrocarburos, gases combustibles, residuos secos de carbón y agua (SEDESOL, 2001).

Los contaminantes que pueden someterse a un tratamiento de pirólisis incluyen pesticidas, compuestos orgánicos volátiles, compuestos sintéticos (pinturas), bifenilos policlorados, hidrocarburos policíclicos aromáticos, compuestos halogenados en general, lodos industriales, materiales con alto contenido de cenizas, sales y metales entre otros (SEMARNAT, 2007), (USEPA, 1989b).

Para realizar este tratamiento, actualmente existe una gran cantidad de tecnologías, igual que para la incineración, para este caso se describirá un ejemplo de planta de pirolisis como el mostrado en la siguiente figura:

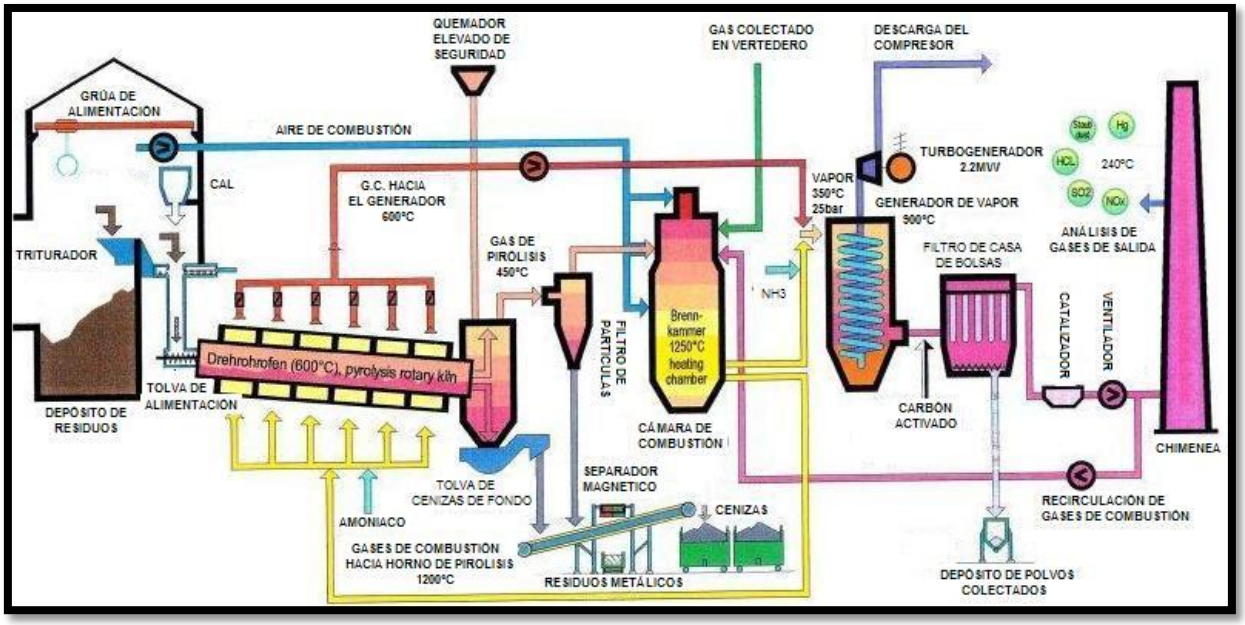


Figura 24. Esquema de un proceso de pirolisis utilizado para destruir residuos peligrosos, modificado de (TechTrade, 2011)

Algunas de estas plantas se instalan cerca de un vertedero, para hacer más barato el tratar todo tipo de residuos como los residuos sólidos municipales, de manejo especial y/o residuos peligrosos).

Para iniciar, los residuos se traen a un **depósito de residuos**, éste cuenta con una fosa y tres depósitos extra, uno para residuos líquidos, otro para los de aspecto pastoso y uno más para asimilables a gases, los residuos se mezclan y homogenizan para proveer de un mejor sustrato al horno y poder generar electricidad, posteriormente, una **grúa de alimentación** de tipo “viajera” carga el **triturador** en donde se reduce el tamaño de los trozos y se acaba de homogeneizar la mezcla cargada (Seoánez, 2000), de ser necesario, una **tolva de cal** descarga una cierta dosis de este material que sirve como elemento de control de proceso (FRTR, 2011a), (TechTrade, 2011).

Los residuos ya triturados se descargan en la tolva de alimentación, misma que acumula material suficiente y periódicamente lo deja caer a su parte inferior en donde un pistón los empuja al **horno rotatorio inclinado de pirolisis** (tipo kiln), en el, los

residuos se ponen en contacto con los **gases de combustión recirculados** desde la cámara de combustión, con fines de control de proceso, se les dosifica amoniaco probablemente para reducir la acidez que contienen, éstos llegan a 1200ºC y causan la descomposición térmica de los residuos (FRTR, 2011a), (TechTrade, 2011).

La rotación del horno ayuda que el calor se distribuya uniformemente y a hacer descender los sólidos hasta **el descargador**, mismo que separa los gases de pirolisis para enviarlos a la cámara de combustión y las cenizas a **la tolva de cenizas de fondo** (TechTrade, 2011).

Este equipo las acumula y las va descargando a una banda transportadora en donde un separador magnético extrae los **restos metálicos** de ellas, antes de depositarlas en contenedores de **cenizas** (TechTrade, 2011).

Los **gases de pirólisis** que salen del **descargador** ya se han enfriado a una temperatura aproximada de 450ºC, se envían a un **filtro** (tipo ciclón) para eliminar de ellos la mayor parte de las **partículas sólidas suspendidas** que acarrean, éstas se concentran en la parte baja del filtro y se descargan a la misma banda transportadora que lleva las cenizas de fondo (TechTrade, 2011).

Una vez filtrados, los gases de pirolisis entran a la **cámara de combustión** junto con el **aire de combustión**, los **gases colectados del vertedero** que se aprovechan también para generar energía y la **recirculación de los gases de chimenea** para fines de control de proceso. La combustión se lleva a cabo entre 1200 y 1500ºC generando energía, una parte de los gases de combustión generados se recirculan a la cámara de pirolisis para aportar la energía necesaria para esta etapa y otra se envía al **generador de vapor**, a ésta se le adiciona amoniaco también con fines de control de proceso (probablemente de control de acidez) (FRTR, 2011a), (TechTrade, 2011).

Este equipo también recibe los **gases de combustión "fríos"** provenientes de la cámara de pirolisis a una temperatura aproximada de 600ºC, el calor proveniente de las corrientes anteriores se utiliza para generar vapor a una presión de 25bar y 350ºC, mismo que se utiliza alimentar un **turbogenerador** de aproximadamente 2.2MW de potencia, con una razón de energía eléctrica producida respecto a la energía térmica generada (eficiencia) de entre 20 y 25% (TechTrade, 2011).

Los gases de salida, se hacen pasar por un sistema de control de emisiones, la primera etapa consiste en verter en la corriente **carbón activado**, pulverizado para que adsorba diversos contaminantes, posteriormente la corriente llega a una casa de filtros de bolsas para eliminar las partículas de carbón activado y cualquier otra que esté presente, este equipo las acumula y luego las descarga en un **depósito de polvos** (FRTR, 2011a).

Los sistemas de control también para estas instalaciones también pueden incluir: filtros de mangas, seguidos de filtros de cerámica, precipitadores electrostáticos y lavadores de gases (ACS, 2011).

Después del filtro, la corriente se pasa por un catalizador que destruye a otra porción de contaminantes, un **ventilador de gases de salida** da la energía para mover la corriente hacia la **chimenea** e impulsa los gases de recirculación hacia la cámara de combustión (que tiene que ver con el control del proceso)

AFECTACIONES AMBIENTALES DE LA PIRÓLISIS

En este tipo de plantas, se esperan con emisiones a la atmosfera de partículas suspendidas totales, metales pesados (As, Ni, Cr, Pb, Hg), CO_2, CO, gases ácidos como HF, HCl, compuestos orgánicos no quemados como el formaldehido y benceno, NOx, NH_3, SO_2, dioxinas y furanos (TechTrade, 2011).

Los residuos sólidos consisten en las cenizas que contienen compuestos de carbón no quemado (hollín), sales diversas, metales pesados entre otros, los residuos líquidos pueden generarse si se dejan las cenizas expuestas a lluvias que lixivien los contenidos de éstas (TechTrade, 2011).

GASIFICACIÓN (CONVERSIÓN TÉRMICA)

Es un proceso en el cual, un sustrato carbonoso se descompone para generar gases que son combustibles, algunos sustratos utilizados son residuos peligrosos como el residuo de fondo de la torre atmosférica de destilación de petróleo, bifenilos policlorados, residuos sólidos urbanos, lodos de tratamientos biológicos, aceites hidráulicos y lubricantes gastados entre otros.

Dependiendo del tipo de residuo y del tipo de gasificante empleado e incluso del proceso concreto de gasificación se pueden obtener diferentes combustibles, por ejemplo los aceites gasificados en condiciones reductoras no producen dioxinas ni furanos (SEMARNAT, 2007). A continuación, se describe el proceso típico de una planta de gasificación.

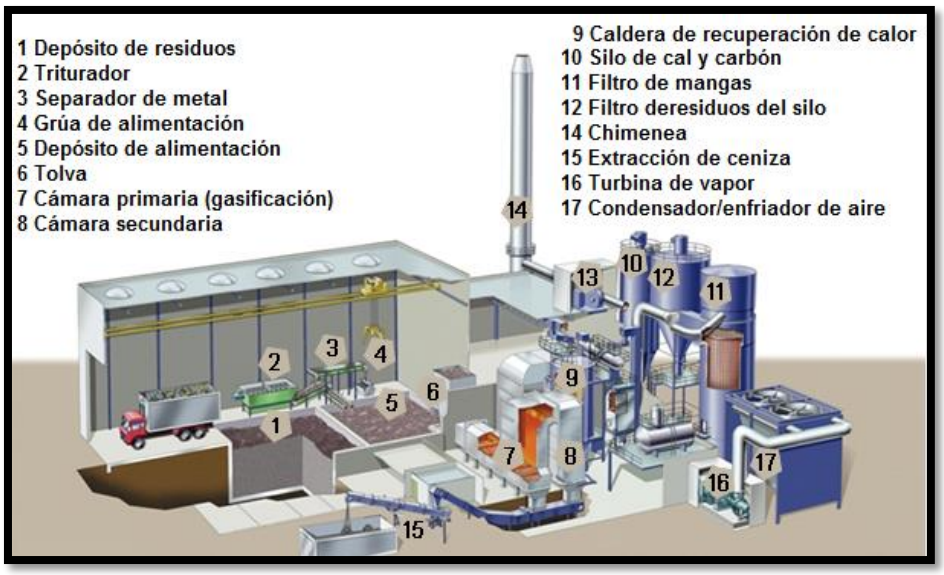


Figura 25. Esquema de un proceso de gasificación para tratar RPs y generar energía eléctrica

Los residuos llegan a la planta y se arrojan **en un depósito de residuos**, por lo general la naturaleza de aquellos que se transportan aquí es adecuada para el proceso, para prepararlos, se introducen a un **triturador** que reduce su tamaño a trozos más adecuados, una vez listos, se suben a una banda transportadora, mientras ésta los mueve, un **separador de metal magnético** separa restos de metal en ellos, al final de ésta está el **depósito de alimentación** (Energos, 2010).

Una vez ahí, la grúa de alimentación los recoge y lleva a la **tolva** de alimentación, misma que acumula material suficiente y periódicamente lo deja caer en **la cámara de gasificación** (Energos, 2010).

En ella, se controlan las condiciones para que los contaminantes se descompongan generando el gas de síntesis, comúnmente se encuentran temperaturas entre 400 y 1000ºC con la posible inyección de otros gases como aire, oxígeno, vapor de agua para favorecer la generación de compuestos con un poder calorífico adecuado según el tipo de residuos existentes, por lo general, las condiciones de pirolisis (con poco oxígeno o en ausencia de él) generan compuestos con mayor poder calorífico, incluso en algunas instalaciones utilizan catalizadores y flujo a presión para favorecer la formación de metano. En el gas de síntesis llamado en inglés “sintgas” (gassin en español) puede incluir en su composición CO_2, CO, CH_4, H_2, H_2S, COS y otros compuestos derivados de la descomposición de los residuos. (Varían según los residuos tratados y las condiciones de proceso) (Energos, 2010).

Posteriormente el gas sintetizado pasa a la **cámara secundaria** del sistema en donde se introduce aire de forma controlada para iniciar la combustión (y para evitar la formación de NOx), una vez ocurrida, los gases de combustión calientes son conducidos a un **sistema de recuperación de calor** básicamente es un intercambiador de calor que genera vapor, después, los gases, más fríos son

conducidos a un **filtro de mangas** en donde le son retirados las partículas sólidas que pueda traer, de éste, un ventilador de gases de salida finalmente los lleva hacia la **chimenea** de salida (Energos, 2010).

El vapor producido se puede aprovechar en la planta, venderse a otras en el complejo o utilizarse en **un turbogenerador** que produce energía eléctrica, la cual, en este tipo de plantas está entre 3 a 8 MW procesando entre 10 y 12 toneladas por hora de residuos, con una razón de energía eléctrica producida respecto a la energía térmica generada (eficiencia) de alrededor de 24.46% calculada a 23 bar de presión de vapor y 380ºC con una presión de condensación de 0.1 bar, el poder calorífico neto de los residuos típicamente es d 8 a 18MJ/kg (Energos, 2010).

IMPACTOS AMBIENTALES DE LA GASIFICACIÓN

En este tipo de plantas, se esperan con emisiones a la atmosfera de partículas suspendidas totales, metales pesados (As, Hg, Ni, Pb, Cd, Cr etc.), CO_2, CO, gases ácidos como HF, HCl, compuestos orgánicos no quemados (formaldehido, benceno etc.), NOx, NH_3, SO_2, dioxinas y furanos (Energos, 2010).

Los residuos sólidos consisten en las cenizas que contienen compuestos de carbón no quemado (hollín), sales diversas, metales pesados entre otros, los residuos líquidos pueden generarse si se dejan las cenizas expuestas a lluvias que lixivien los contenidos de éstas.

Algunas instalaciones cuentan con sistemas adicionales de **control de emisiones** que por lo general incluyen scrubbers (lavadores de gases) y filtros con carbón activado para reducir las emisiones, especialmente las de metales pesados, gases ácidos, dioxinas y furanos.

OTROS TRATAMIENTO TÉRMICOS PARA RESIDUOS PELIGROSOS

Adicionalmente a los 3 anteriores, existen otras opciones que se pueden utilizar para tratar residuos peligrosos utilizando calor, aunque varios de estos todavía no son totalmente comerciales o incluso no están presentes en México es posible e incluso probable que en un futuro operen en México e incluso representen una alternativa efectiva para tratar y de ser posible, aprovechar los residuos que se generan por las actividades humanas.

Oxidación con sales fundidas. La oxidación en sales fundidas es una forma de oxidar y destruir residuos peligrosos (y de otros tipos también), la reacción se lleva a cabo sin una flama a temperaturas que están entre 700 y 950ºC en un baño (en un reactor) con sales fundidas, comúnmente se utiliza carbonato, sulfato, cloruro de sodio u otros álcalis en su punto eutéctico (UNEP, 2004).

Esta forma de destrucción de residuos es adecuada para desechos radioactivos, pesticidas, solventes, BPC, residuos de hidrocarburos muy diversos, compuestos aromáticos poli cíclicos, resinas, plásticos, resinas, carbón activado gastado,

residuos contaminados con dioxinas y furanos, radioactivos, metales pesados y similares como el Sb, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mo, Ni, Zn, U, V, Zn, Mo etc. (Hsu, 2003) con una eficiencia de alrededor del 99.9999% (Hsu, 2003). Aunque no se recomienda para aquellos que sean abundantes en cenizas (USEPA, 1991), actualmente el DOD (Department of Defense) de los Estados Unidos de América lo utiliza para tratar residuos provenientes de la destrucción de armas de varios tipos (UNEP, 2004).

Esta tecnología esta "iniciando" su fase comercial como opción de tratamiento de residuos de difícil destrucción, las Naciones Unidas la sugiere para que se evalúe su aplicación en países en vías de desarrollo como una alternativa para tratar RPs (UNEP, 2004).

A la corriente de residuos se le adiciona oxígeno y se pone en contacto con el baño de sales, la reacción de oxidación se lleva a cabo dentro de éste, eliminando o reteniendo en su seno a la mayoría de los contaminantes producidos. Los compuestos orgánicos reaccionan generando CO_2, N_2 y H_2O, los compuestos que contienen halógenos, azufre y fosforo generan además, gases ácidos, que reaccionan con el medio salino en estado líquido formando otras sales como el NaCl, Na_2SO_4 y Na_2PO_4, compuestos inorgánicos como los metales pesados e incluso radionúclidos (materiales que presentan radioactividad) se quedan atrapados en la sal o bien reaccionan formando óxidos, mismos que son fácilmente separados posteriormente al limpiar y reciclar la sal fundida (UNEP, 2004).

Los residuos gaseosos a procesar normalmente se llevan a las cámaras de oxidación, mientras que los residuos sólidos necesitan ser triturados para ser introducidos a estas cámaras, algunos sistemas reducen el tamaño de partícula lo suficiente para ser arrastrados por corrientes de aire u otros gases (otros residuos a tratar) e inyectarlos, los residuos líquidos generalmente se inyectan utilizando sistemas comerciales de atomizado (UNEP, 2004).

Los emisiones a la atmósfera que se pueden esperar de estos procesos son CO_2, CO, H_2O, N_2 y NOx aunque los reportes de plantas en operación y piloto reportan bajas concentraciones de estos contaminantes ya que cuentan con de control de emisiones para reducirlas (UNEP, 2004).

Incineración con IR. Básicamente consiste en el mismo esquema que el de incineración pero utilizando un horno de tecnología de rayos infrarroja, los residuos a tratar son los mismos que para la incineración común aunque se prefieren todos aquellos que son sólidos (lodos industriales, grasas, aceites, biológico infecciosos, BPC, aromáticos policíclicos, compuestos halogenados, metales pesados entre otros) (USEPA, 1991).

De manera muy básica, este es un recipiente en donde se introducen los residuos a destruir, en su interior hay elementos hechos con carburo de silicio a los que se les aplica una corriente eléctrica para que emitan una intensa radiación infrarroja que llega a elevar la temperatura de la cámara a una temperatura entre 2000 y 2200ºC.

Las ventajas respecto a la incineración tradicional son:

1. Debido a las altas temperaturas y a la mejor distribución del calor en el hogar, se espera que la combustión sea más completa, emitiéndose una menor cantidad de compuestos orgánicos en el efluente de gases, lo que reduce la necesidad de equipos de control de emisiones (al menos para HTC),
2. Las cenizas están formadas por partículas vitrificadas que son menos activas químicamente,
3. No se consume combustible fósil y se evitan las emisiones generadas por la combustión de éste.

Las desventajas de estos sistemas son:

1. El tratamiento está enfocado a residuos sólidos por lo que los que son líquidos y gases necesitan ser mezclados para adecuar la alimentación,
2. Por lo general se necesita un sistema de pretratamiento en muchas ocasiones.

Algunas instalaciones cuentan con sistemas adicionales de control de emisiones que por lo general incluyen scrubbers (lavadores de gases) y filtros con carbón activado para reducir las emisiones, especialmente las de metales pesados, gases ácidos, dioxinas y furanos.

Incineración con hornos eléctricos. Son muy parecidos a los de IR pero en lugar de utilizar un material que emite radiación infrarroja, se usa una resistencia que calienta la pared refractaria a altas temperaturas (alrededor de 2200ºC) transfiriéndole esta energía a los residuos.

Oxidación con vidrio fundido. Es parecido a la oxidación con sales fundidas, se utiliza para tratar residuos de compuestos orgánicos simples y halogenados (pesticidas, plaguicidas, solventes, lodos industriales, BPC, asfaltos, entre otros, no recomendado para tratar suelos ni residuos con un muy alto contenido de cenizas (USEPA, 1989b)

Los residuos se seleccionan adecuadamente, separando aquellos que son metálicos, se les tritura, se les mezcla con sustancias formadoras de vidrio y estabilizadores de flujo y más adelante con residuos líquidos a eliminar para luego verterse en reactores cilíndricos, en cuyo interior ya hay vidrio fundido,

Los reactores son de un metro de diámetro por 6 de profundidad por lo general, calentados por electrodos en su parte inferior y media hasta la temperatura de fusión del vidrio, que es de aproximadamente 1260ºC, en su interior, en vidrio transfiere su calor a los residuos descomponiéndolos como en la pirólisis o si se prefiere, inyectando aire para que se oxiden (combustión).

Las emisiones a la atmósfera que se esperan en este proceso son espera de este proceso son CO_2, CO, NOx, HCl, HF H_2SO_4, partículas suspendidas y compuestos

orgánicos no quemados, además, los residuos sólidos incluyen los restos sólidos vitrificados conteniendo cenizas del proceso, sales inorgánicas y metales pesados que quedan atrapados en el vidrio, estos residuos por lo general ya se pueden llevar a disposición final, por lo que la vitrificación ahorra este paso.

Por lo general, en cualquier caso o tipo de instalación de este tipo, el gas del reactor se pasa por un tren de sistemas de control de emisiones generalmente integrado por un quemador de poscombustión, un enfriador de gases (para evitar la formación de dioxinas y furanos), precipitadores electrostáticos o filtros de mangas y un lavador de gases (retirar gases ácidos), por lo regular no es costeable instalar sistemas de generación de energía eléctrica asociados al proceso.

Plasma térmico. Actualmente existen varias tecnologías en las que se aplica el plasma, básicamente consisten en utilizar un gas al cual se le ha conferido una gran cantidad tal de energía que pierde sus electrones, formando iones con carga, la forma tradicional de hacerlo es pasar una corriente de gas a baja presión por un arco eléctrico, cuando las moléculas de dicho gas regresan a su estado de relajación, liberan la energía que tienen en forma de calor, alcanzando temperaturas de hasta 20,000ºC en el punto de generación y disminuyendo en el eje axial del plasma (Rogoff, 1998).

En una planta de este tipo, los residuos a tratar primero se homogenizan y se les separan los metales reciclables, (como en casi siempre se hace), luego se introducen a una cámara de gasificación en donde se forma un gas de síntesis, éste se somete a una antorcha de plasma (gas ionizado muy caliente) que destruye a las moléculas dejando solo a los átomos individuales, los cuales se recombinan al enfriarse formando sustancias muy simples como H_2O, CH_4, H_2, O_2, metales pesados, sales diversas (NaCl por ejemplo) azufre, entre otros, este gas se hace pasar por sistemas de control y limpieza para retirar del efluente metales y las sales, el azufre y el agua, mismos que se pueden reutilizar después, para dejar la corriente de compuestos combustibles y usarlos para producir electricidad, en un tiempo corto después del arranque, el proceso genera su propia electricidad más un excedente (PEG, 2011).

Los materiales que quedan en la cámara de gasificación como sólidos, son vitrificados por otra antorcha de plasma, quedando completamente inertes y estabilizados para ser utilizados como rellenos en la construcción (PEG, 2011).

En teoría, los residuos que se pueden tratar con esta tecnología son prácticamente cualquiera (PEG, 2011), (Rogoff, 1998).

Desorción térmica

Es un tratamiento que por lo regular genera otros residuos que a su vez necesitan ser tratados, muchas veces se incluye como una etapa en procesos de pirolisis o incineración para ciertos residuos. Se utiliza en los casos cuando se tiene un contaminante atrapado en el seno de residuo sólido o líquido y se busca “liberarlo”, no destruirlo (al menos en esta etapa), mediante la aplicación de calor, mediante la

flama directa, por convección utilizando gases calientes o por conducción desde una estructura en el horno que le transfiere el calor a los RPs, recientemente también se utilizan rayos infrarrojos para este fin (SEMARNAT, 2007).

Las temperaturas utilizadas son por lo regular entre 320 a 560ºC cuando la desorción térmica es seguida por cámaras de pirolisis o incineración y entre 90 a 320ºC cuando se aplican otras técnicas de destrucción de los contaminantes liberados de forma por radiación, conducción (forma directa) o a través de un fluido como gases calientes, de combustión o vapor.

LY. TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS PARA USO COMO COMBUSTIBLES ALTERNOS

El uso de desechos que contienen residuos peligrosos en la industria es una forma de destruirlos y al mismo tiempo recuperar la energía que poseen para utilizarla en la industria, disminuyendo a la vez el uso de combustibles convencionales, sin embargo, es necesario valorar en cada caso la conveniencia de utilizarlos por la generación de otros contaminantes y posibles afectaciones al proceso productivo.

Para reutilizar estos residuos es necesario un conocimiento detallado del proceso productivo y de los residuos disponibles, para determinar si son una opción factible, en muchas ocasiones es necesario mezclar residuos de varios tipos (peligrosos, de manejo especial o no peligrosos) para formar una masa adecuada y homogénea, en ocasiones también se requiere añadir a la mezcla combustibles tradicionales (fósiles) para facilitar la combustión de los residuos, sobre todo aquellos con un poder calorífico inferior.

Para formular un combustible alterno, existen instalaciones de manejo de residuos que se encargan de identificar las características, de cada uno, hacer las mezclas apropiadas y los análisis requeridos para lograr productos que sean adecuados para el consumo en empresas que los requieran, a continuación se presenta un esquema típico de estas instalaciones.

CENTRAL DE FORMULACIÓN DE COMBUSTIBLES ALTERNOS

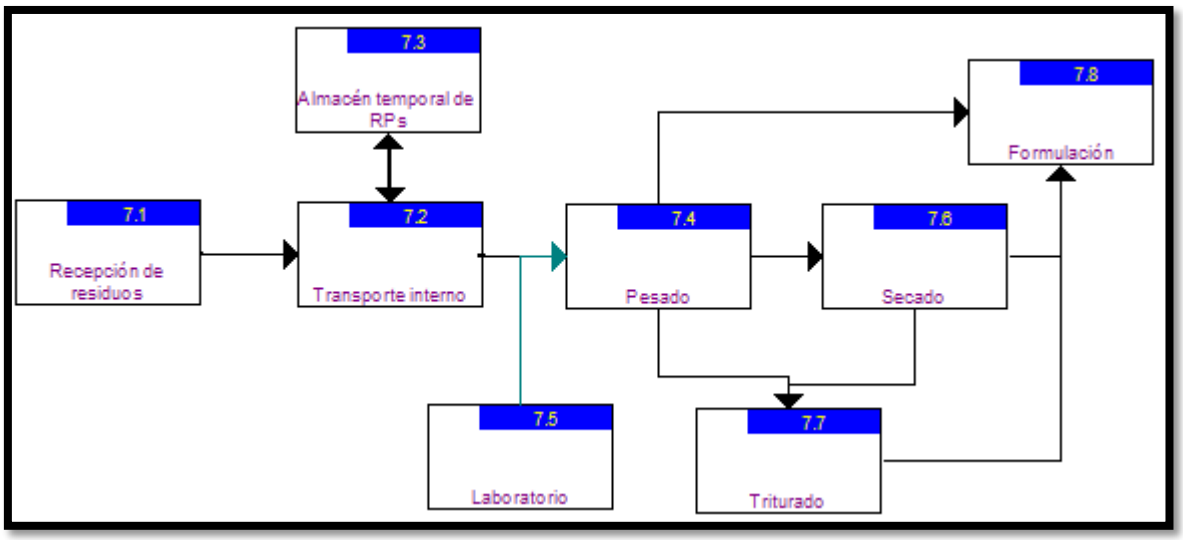


Figura 26. Central simple de recepción de residuos y de formulación de combustibles alternos

Los RPs ingresan a la zona de **recepción de residuos** de muchas formas como: a granel, tambores de 200 litros o contenedores de otros tamaños, supersacos, cajas y cuñetes de cartón entre otros, en estado sólido o líquido, cuando un embarque llega (o incluso durante el viaje) se realizan los trámites correspondientes para identificarlo según su procedencia y asegurar la recepción (SEMARNAT, 2007).

Una vez adentro de la instalación, cada lote se lleva a un sitio adecuado por el **transporte interno**, según el tipo de residuo (SEMARNAT, 2007), por lo general, los residuos identifican plenamente al ser movidos para mantener el control y la administración adecuada del centro. Dado que no siempre es posible procesar los RPs que llegan, muchas centrales disponen den un área o **almacén temporal** para **RPs** (SEMARNAT, 2007).

Ya sea en el área de depósito, en el almacén temporal de RPs, en un área de **pesado** especialmente diseñada o incluso en la recepción de materiales, se determina la masa de éstos, esta información servirá para la formulación de los combustibles y determinar sus costos (SEMARNAT, 2007)

Cuando el material llega a la planta, se está pesando o ya ha ingresado al área de depósito temporal, se toman muestras que se envían al **laboratorio de análisis** para determinar varias propiedades importantes y específicas (para cada lote) que servirán para la formulación de combustibles, dependiendo de la heterogeneidad del residuo será el tipo de muestreo a realizar para garantizar que se tome una muestra representativa de todo el lote, las pruebas de laboratorio que generalmente se hacen son (USEPA, 1991):

- *Poder calórico.* Consiste en determinar cuanta energía puede obtenerse por unidad de masa del residuo, se realiza utilizando un calorímetro en donde se controla con precisión el tipo y materiales que entran en éste (muestra,

comburente, combustible), así como la forma en la que el aparato absorbe el calor para determinar con precisión cuanta energía se obtiene, para el caso de combustibles alternos se busca un poder calorífico de por lo menos 8,000BTU/lb (18,541kJ/kg), si el residuo tiene uno menor, entonces se considera mezclarlo con otros residuos y/o con combustibles convencionales (fósiles) para aumentar este valor (USEPA, 1991).

- *Contenido de halógenos.* Consiste en determinar qué tanto en masa corresponde al cloro y bromo (principalmente) en el residuo ya que éstos pueden favorecer la generación de gases ácidos corrosivos y compuestos orgánicos halogenados como las dioxinas y furanos, dependiendo de éste resultado y considerando el tipo de proceso en el que se utilizaría el combustible formulado que contenga el residuo analizado, se valorará la conveniencia de incluirlo o no en el combustible formulado (USEPA, 1991).

- *Contenido de azufre.* Consiste en determinar la cantidad de este elemento presente en el residuo ya que al quemarse éste formará óxidos de azufre, parámetro que se toma en cuenta al evaluar los combustibles formulados con residuos peligrosos (USEPA, 1991).

- *Viscosidad.* Es la propiedad del residuo de resistirse a fluir, el conocimiento de esta propiedad permite saber si el residuo es o no adecuado para ciertos tipos de equipos, por ejemplo, aquellos que atomizan el combustible requieren de una viscosidad cinemática de $1.65 m^2/s$ (USEPA, 1991), otra desventaja adicional es que los líquidos muy viscosos requieren de más energía para poderse quemar, lo que los hace menos útiles como combustibles.

- *Contenido de sólidos.* Para el caso de aceites u otros líquidos, se determina la cantidad de sólidos presentes en ellos, de haberlos es recomendable darle un tratamiento para eliminarlos si es que se piensan utilizar en sistemas de aspersión (Ullman's, 1989).

- *Contenido de cenizas y pruebas de quemado.* Se determina qué porcentaje en peso constituyen todos aquellos componentes que no se queman (sales inorgánicas, compuestos de carbono entre otros), también se hacen pruebas de combustión parecidas a las que se darían de utilizar el residuo como combustible, esto permite el impacto ambiental de utilizar dichos residuos (USEPA, 1991).

Dependiendo de los resultados de los análisis, es posible que algunos residuos se tengan que modificar para poderse utilizar efectivamente como parte de un combustible formulado, por ejemplo los lodos de bajo poder calorífico (lodos húmedos) se envían a una etapa de **secado** para eliminar el exceso de agua y luego a **trituración** y así poder agregar los sólidos restantes a una mezcla ya que generalmente por si solos no tienen el poder calorífico deseado (USEPA, 1991).

Si los residuos se reciben en contenedores, generalmente se sacan de éstos, una vez que se han realizado los análisis se trituran y se integran al combustible formulado (pueden ser el único componente) y los contenedores se envían a un área de reciclado (SEMARNAT, 2007).

Una vez que se conocen las cantidades y características de los residuos peligrosos y éstos están listos (molidos y secos), se procede a hacer la mezcla según la **formulación estipulada** en el laboratorio, misma que es adecuada para el cliente que los va a consumir, ya que cada una puede pedir características diferentes a la empresa formuladora (USEPA, 1991).

Nota: El combustible formulado es aquel que se compone al mezclar de manera controlada diferentes tipos de residuos sólidos o líquidos de acuerdo con especificaciones y regulaciones aplicables, el combustible de recuperación son todos los desechos que se alimentan directamente al horno o equipo de combustión sin mezclarse ni haber sido previamente “ajustados” (como las llantas).

TIPOS DE RESIDUOS GENERALMENTE UTILIZADOS PARA HACER COMBUSTIBLES FORMULADOS

Los residuos típicos que se utilizan en la formulación de combustibles son aceites y grasas usados, solventes, lodos de pinturas, desechos de plásticos, adhesivos, resinas, lodos orgánicos entre otros. Mientras que los residuos que no son adecuados para formular combustibles alternos son bifenilos policlorados, residuos biológicos infecciosos, plaguicidas, residuos radioactivos (Garfias, 1994).

Una de las industrias que más combustibles formulados y alternos utiliza es la del cemento, puesto que sus hornos (kilns) reúnen una serie de características favorables para aprovecharlos adecuadamente (Garfias, 1994):

- Elevada temperatura (1,200ºC o más),
- Tiempo de residencia prolongado (aproximado de 3.5 segundos),
- Buena turbulencia,
- Atmósfera oxidante,
- Estabilidad e inercia térmica,
- Medio alcalino (materiales),
- No se generan residuos (la escoria es el producto en este caso).

Las características antes citadas lo convierten en un proceso adecuado (de operarse eficientemente) para destruir compuestos orgánicos, neutralizar y retener compuestos de azufre y cloro, encapsular y retener metales pesados (Garfias, 1994).

En teoría, el nivel de destrucción de compuestos orgánicos como el tolueno, freones, benceno, dioxinas y furanos es mayor al 99.999%, en lo que respecta a los compuestos de azufre y cloro el ambiente alcalino de la escoria de cemento (en formación) neutraliza los ácidos formando sales mientras que los metales forman óxidos metálicos y parte de ellos fijados a la escoria (Garfias, 1994).

Las dioxinas y furanos se destruyen en las condiciones usuales de operación de un horno de cemento, sin embargo se pueden formar en zonas de baja temperatura, baja turbulencia o bajo tiempo de residencia, si se procura un control adecuado de la operación, se favorecerá la destrucción de estos compuestos y la formación en el horno será mínima o nula (trazas) (PNUMA, 2005).

En la práctica se ha notado que el uso de combustibles formulados o alternos tiende a incrementar la producción de dioxinas y furanos.

M0. TRATAMIENTO IN SITU DE RESIDUOS PELIGROSOS

El término *in situ* consiste en eliminar o destruir los contaminantes del suelo sin trasladar éste a otro lugar. Pueden ser de tipo físico, químico y biológico. Las técnicas más comunes de este tipo de tratamientos, que se describen a continuación son:

- Extracción,
- Aireación,
- Lavado (o enjuague) del suelo,
- Vitrificación,
- Solidificación/estabilización,
- Electrocinética,
- Biorremediación mejorada.

Dado que las afectaciones al medio ambiente dependerán de las características del suelo tratado en particular, y las técnicas solo se describen en lo general (no hay casos de estudio particulares de alguna zona incluidos) en el presente texto solo se dará información general al respecto cuando aplique.

EXTRACCIÓN (IN SITU Y EX SITU)

Consiste en separar los contaminantes del suelo (sin removerlo, en donde está) mediante la acción de un fluido como puede ser aire, vapor o agua (arrastre o lavado respectivamente, este último se ve más adelante), el aire se inyecta sobre la superficie o en pozos, en ocasiones puede inyectarse en la superficie y recolectarse en pozos, este procedimiento es útil para sacar del suelo contaminantes volátiles, con una presión de vapor de por lo menos 0.5mm de Hg, como benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, tricloroetano, cloruro de metilo entre otros, el efluente de gas con contaminantes debe de ser tratado adecuadamente, por ejemplo usando filtros de carbón activado.

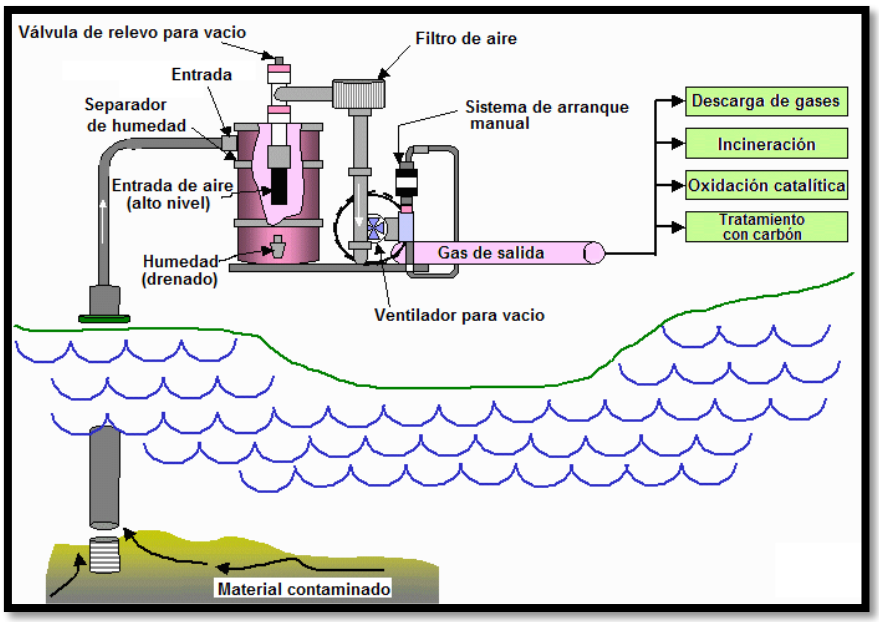


Figura 27. Esquema de un sistema de extracción in situ de contaminantes, modificado de (FRTR, 2011b)

Análisis del suelo. Antes de proceder con este tipo de tratamientos de suelo, es importante determinar sus características y el tipo de contaminantes presentes, además existen factores limitantes como el contenido de humedad, contenido orgánico y permeabilidad. Los suelos de grava y arena son los más adecuados para este tratamiento, por su porosidad (Seoánez, 2000).

Extracción. Se instalan bombas de vacío o pozos de inyección que estimulan la circulación de aire, mismo que favorece la biodegradación de las sustancias orgánicas contaminantes, además de la circulación vertical ascendente de vapores (Seoánez, 1999). Comúnmente se aplica para profundidades de 1.5 a 90 metros (SEMARNAT, 2007).

Si la contaminación también afecta a la *zona saturada* (aguas subterráneas), se suele utilizar en combinación con *aspersión de aire* que consiste en la inyección de aire por debajo del nivel freático, para generar burbujas que arrastran, los contaminantes hacia la zona no saturada. Existen sistemas de extracción de doble fase (gas y líquido) que permiten obtener, mediante la aplicación de una de fuerte vacío, vapores del suelo y agua subterránea contaminada (Seoánez, 1999).

Tratamiento del efluente. Una vez en la superficie, los gases contaminantes se tratan adecuadamente, dado el tipo de contaminantes presentes es común utilizar la adsorción con carbón activado, oxidación catalítica, oxidación ultravioleta o condensación.

Durante la aplicación de esta técnica existe la posibilidad de que los vapores extraídos se liberen a la atmósfera, conteniendo COVs de los contaminantes presentes.

También, es posible que se incremente la temperatura del suelo (cuando se inyecta vapor) elevando la actividad microbiana o destruyendo algunas colonias de microorganismos, además de que por lo general, el rendimiento del suelo para la agricultura es inferior al compararlo con el que se tenía antes de ser contaminado (SEMARNAT, 2007).

En la extracción de suelos ex situ, el suelo se remueve de su lugar y se trata en instalaciones móviles que se colocan al lado del lugar original del suelo o se lleva a instalaciones especializadas. Una vez que el suelo contaminado está a un tanque, se le inyecta un fluido como puede ser aire, vapor o agua (arrastre o lavado respectivamente), para extraer los contaminantes volátiles solubles en el fluido de extracción, atrapados en el suelo, el efluente de gas con contaminantes debe de ser tratado posteriormente, por ejemplo usando filtros de carbón activado (USEPA, 1989b).

AIREACIÓN DE SUELOS

Consiste en sacar mecánicamente el suelo y exponerlo al aire libre en capas finas para aumentar la superficie de contacto, para que los contaminantes orgánicos volátiles salgan como benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, también se puede hacer con lodos, es un método simple y los contaminantes pasan al aire, muchas veces sin poder ser tratados adecuadamente (USEPA, 1989b).

LAVADO O ENJUAGUE DEL SUELO

Se basa en la inundación de suelos con una solución que arrastre los contaminantes hasta el sitio de extracción. Para esta operación es común mezclar solventes o soluciones ácidas para aumentar la extracción, para este último caso (soluciones ácidas) da buenos resultados con metales pesados (Aguilera, 1989). Esta técnica no es adecuada para suelos secos o muy ricos en materia orgánica (USEPA, 1989b). A continuación se describe un sistema típico de extracción:

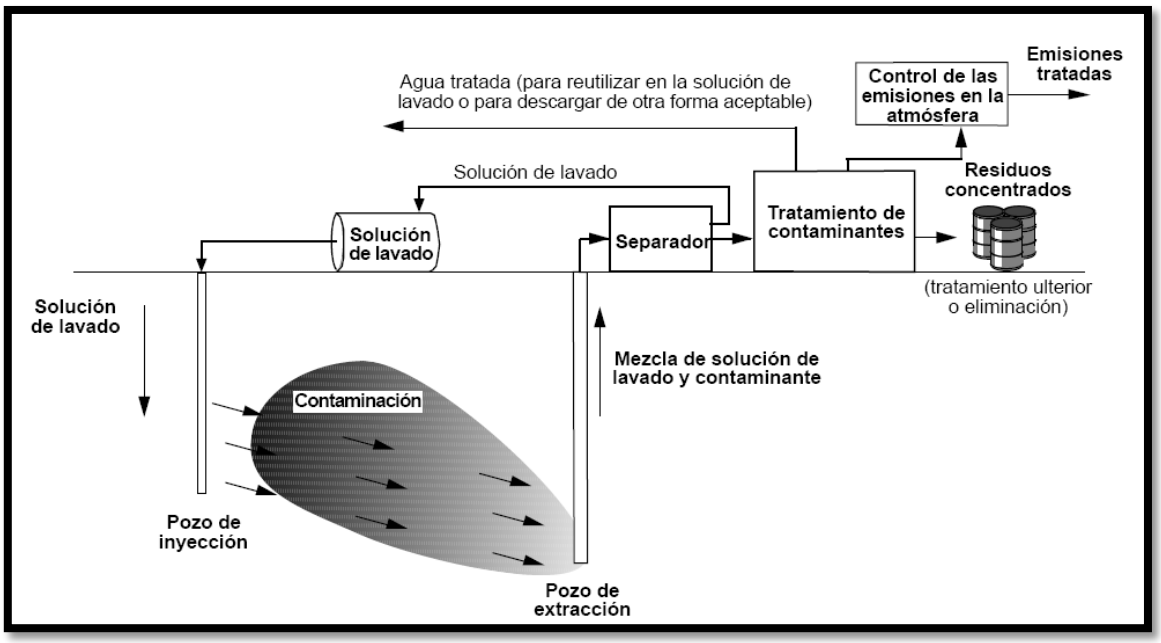


Figura 28. Esquema general para el enjuague del suelo in situ, modificado de (USEPA, 1996)

Perforación de pozos. Deben perforarse pozos de inyección y de extracción; su número, ubicación y profundidad, depende de factores geológicos y consideraciones técnicas.

Inyección y extracción. La solución de enjuague se inyecta por bombeo y atraviesa el suelo arrastrando las sustancias contaminantes hacia los pozos de extracción, donde la solución de enjuague con los contaminantes, conocida como "*elutriado",* se extrae por bombeo. Las soluciones de enjuague pueden ser:

1. Agua sin aditivos cuando los contaminantes tienen alta solubilidad,
2. Soluciones ácidas formadas por ácidos nítrico o clorhídrico (en agua) para extraer metales pesados y contaminantes orgánicos del suelo, como los originados por baterías y procesos de cromado (USEPA, 1996),
3. Soluciones básicas, formadas con hidróxido de sodio (en agua), principalmente para el tratamiento de fenoles y metales pesados,
4. Soluciones tensoactivas, formadas por detergentes y emulsores (en agua) para facilitar la mezcla entre sustancias inmiscibles (contaminantes oleosos y agua).

Separador. Cuando es posible y/o vale la pena, la solución de enjuague, se separa de los contaminantes por algún medio (por ejemplo por centrifugación); la solución de lavado se recircula y los contaminantes se envían a tratamiento, cuando no, la solución completa se envía a tratamiento.

Tratamiento de contaminantes. El proceso de tratamiento varía con la naturaleza de los contaminantes, particularmente para la corriente líquida, para la corriente de

vapores los tratamientos pueden incluir la oxidación química catalítica o la incineración con lavadores de gases.

En muchas ocasiones, el lavado o enjuague de suelos es complementado o ayudado por la previa oxidación química de contaminantes en el suelo, mediante la inyección de algún oxidante (como ozono o peróxidos entre otros), lo que facilita la descomposición de contaminantes que posteriormente son lavados. Otras veces, cuando el lavado se aplica al lado del sitio original del suelo o fuera de sitio, el material (el suelo), después de ser lavado, es centrifugado para separar los contaminantes.

Cuando llega a ser necesario, se añade al tratamiento la biorremediación, que por sus características va después del lavado y sirve para acabar de eliminar los contaminantes del suelo en tratamiento, utilizando microorganismos,

Los procesos de lavado de suelo, oxidación química y/o bioremediación, por separado o en secuencia, se aplican in situ pero también se puede remover el suelo de su lugar original, tratarlo en una planta o al lado del sitio y después devolverlo, el cómo hacerlo dependerá de la evaluación del caso y de los recursos disponibles para hacerlo.

OXIDACIÓN/REDUCCIÓN QUÍMICA DE CONTAMINANTES EN EL SUELO

El cambio de estado de oxidación de sustancias contaminantes en el suelo por lo general se combina con otras técnicas, como la extracción, ya que facilita a esta última, o como la bioremediación, al acelerar la descomposición y/o generar sustancias que puedan ser degradadas por los microorganismos de ella.

Para aplicarlo se utilizan pozos de inyección, verticales, horizontales y/o rociadores superficiales, parecidos o iguales a los usados para el lavado de suelos, esta similitud en la aplicación facilita la aplicación de ambas técnicas en un solo proceso como ya se mencionó (SEMARNAT, 2007).

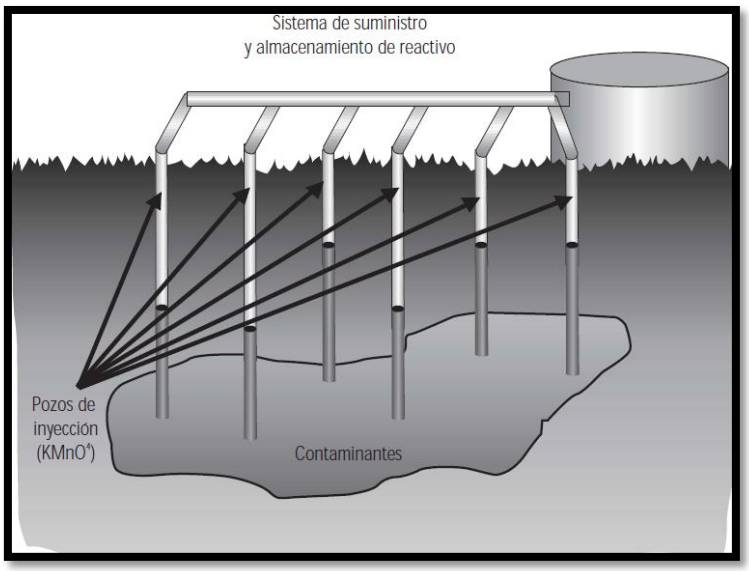


Figura 29. Sistema de inyección de reactivos para la oxidación/reducción de contaminantes en el suelo, tomado de (SEMARNAT, 2007)

Este tratamiento se utiliza para tratar compuestos orgánicos volátiles (VOC), como el dicloroetano (DCE), tricloroetano (TCE), tretracloroetano, benceno, tolueno y xilenos (BTEX); así como compuestos orgánicos semivolátiles, incluyendo pesticidas, hidrocarburos aromáticos poli cíclicos y bifenilos poli clorados. También se aplica para el degradar pesticidas organofosforados, que pueden ser hidrolizados en condiciones alcalinas, aunque la generación de subproductos tóxicos se debe de vigilar y probablemente requiera de acciones de control u otros tratamientos, según el caso (SEMARNAT, 2007).

Los oxidantes comúnmente utilizados son los siguientes:

1. **Ozono.** Este gas es un potente oxidante, puede actuar directamente o formando radicales hidroxilo, la cinética depende directamente de la concentración de éste o de los radicales y trabaja mejor en pH ácidos.
2. **Peróxidos.** Como el de hidrógeno (H_2O_2), que es el más usado, por lo general trabaja con iones Fe^{+2} procedente del mismo suelo, si este no es suficiente se puede agregar, produciendo radicales de Fenton que a su vez liberan radicales hidroxilo, la cinética es más complicada ya que depende de la concentración de ambas partes.
3. **Permanganatos.** Estos radicales libres, poseen múltiples estados de oxidación y son capaces de adoptar diferentes estructuras moleculares, lo que les confiere una gran capacidad de interacción con los contaminantes así como con los otros constituyentes del suelo, siendo muy efectivos pero también con potencial de causar un daño considerable al suelo “tratado” si no se utilizan adecuadamente (SEMARNAT, 2007).

El uso de reductores es menos frecuente, siendo necesario la una selección cuidadosa del reductor compatible con el residuo y con el suelo, los más utilizandos

sulfuros, sulfitos, bisulfitos, algunos derivados de la celulosa, sustancias fosforadas diversas, sales de Fe^{+2}, sustancias ricas en hidrógeno entre otras. Un ejemplo típico es el tratamiento de suelos contaminados con Cr^{+6} con sulfuros y bisulfitos (CENAPRED, 2011).

La reducción se puede hacer in situ aunque por ser un proceso un poco más delicado muchas empresas prefieren extraer el suelo y tratarlo cerca del lugar o llevárselo a una planta de tratamiento especializada.

Durante el desarrollo del tratamiento es posible (y probable) que se generen subproductos que sean dañinos al medio ambiente, incluso más que los contaminantes originales, para ello se requiere de un estudio detallado y un control fino, básicamente mediante la regulación del pH, temperatura, concentración y flujo, sobre todo si el tratamiento se aplica in situ (SEMARNAT, 2007)

VITRIFICACIÓN

Consiste en calentar eléctricamente el suelo contaminado, hasta conseguir la fusión de los materiales en él (las sales inorgánicas presentes en el suelo son las que se funden principalmente). Una vez que se enfría, se forma una masa vítrea de gran resistencia mecánica que imposibilita la migración de lixiviados (Seoánez, 1999). Este proceso puede destruir compuestos orgánicos como bifenilos policlorados y dioxinas e inmovilizar los inorgánicos, como metales pesados y residuos radioactivos (SEMARNAT, 2007). El esquema general de este proceso se muestra a continuación:

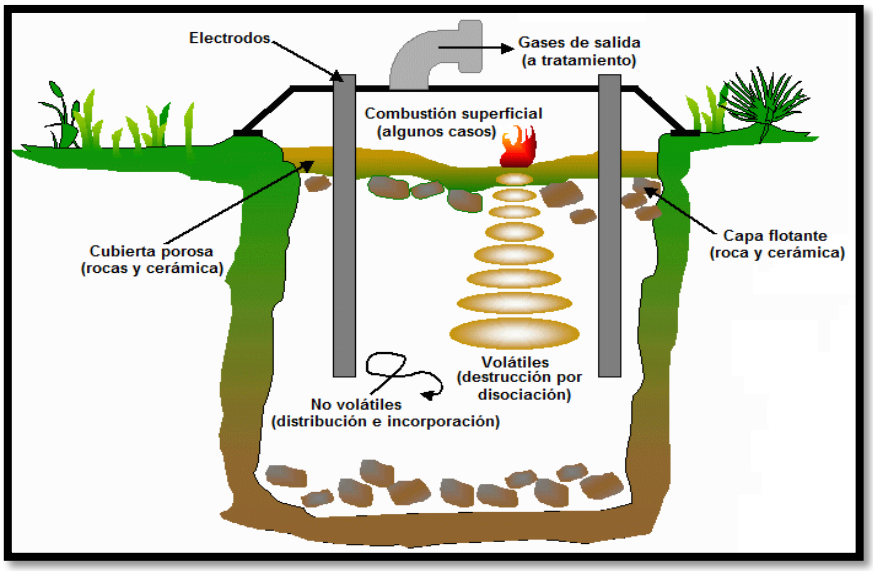


Figura 30. Esquema de la técnica de vitrificación para tratar suelos contaminados in situ, modificada de (FRTR, 2011b)

Fusión. Se emplea una serie de electrodos de corriente, que se hincan en el suelo hasta el nivel que se requiera descontaminar, para generar una corriente de alta intensidad elevando la temperatura hasta 2,000 ºC. Se puede facilitar el paso de la

corriente colocando fragmentos de grafito en la superficie (Seoánez, 1999). Los contaminantes se separan de acuerdo a su naturaleza:

1. Los compuestos inorgánicos no volátiles queda retenidos en el interior de la masa vítrea (Seoánez, 1999).
2. Los compuestos orgánicos (volátiles y no volátiles) se destruyen por pirólisis y los gases formados se capturan en una campana o capucha para transportarlos a un sistema de tratamiento. El agua de lavado, filtros y carbón activado que se utilizan pueden contener contaminantes (SEMARNAT, 2007).

El principal residuo que se genera es el monolito vitrificado (20-45% del volumen inicial) que puede dejarse en el sitio o extraerse, esta técnica cambia las propiedades del suelo que por lo general no lo hace apto para la agricultura.

SOLIDIFICACIÓN/ESTABILIZACIÓN

La solidificación evita o reduce en gran medida, la liberación de compuestos químicos nocivos en el suelo o lodo contaminado, llevándolos a un estado sólido; mientras que la estabilización modifica los contaminantes para tornarlos menos nocivos o volátiles. A menudo estos métodos se usan en forma conjunta **Fuente especificada no válida.**. A continuación se describe un esquema básico del proceso:

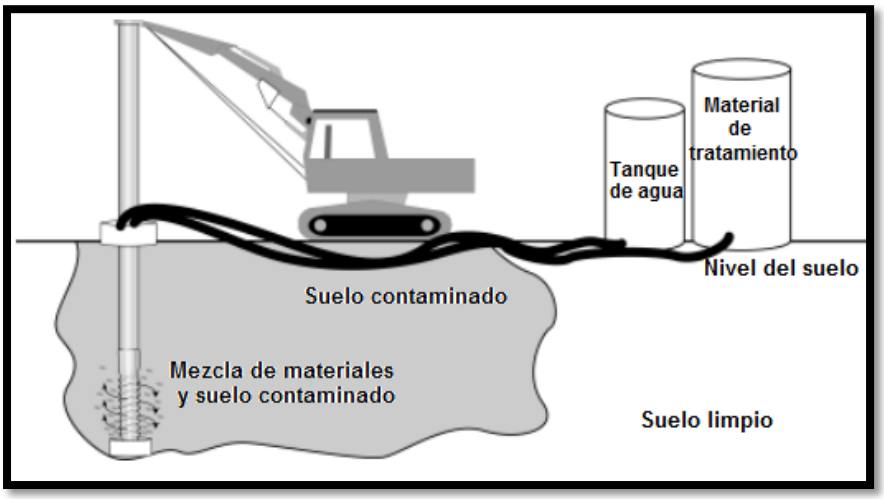


Figura 31. Esquema de la técnica de solidificación/estabilización, modificado de **Fuente especificada no válida.**

Material de tratamiento. Puede ser cemento, silicatos, polímeros orgánicos, cenizas volantes, polvo de hornos, minerales arcillosos, caolinita, vermiculita, bentonita alúmina activada, carbón activado, espuma de vidrio y arcilla modificada, entre otros.

Mezclado. Se usan grandes barrenas o mezcladora de palas de rotación para penetrar el terreno y añadir los reactivos de solidificación y estabilización. Para evitar

la emisión de partículas, existe un colector de polvo y un sistema de tratamiento con carbón activado.

Solidificación. Este proceso impide que el contaminante se disperse en suelo, ya que el agua de lluvia u otras fuentes no pueden alcanzar ni disolver los residuos estabilizados.

Estabilización. Los químicos nocivos en la mezcla se convierten en sustancias menos dañinas o menos móviles. Por ejemplo, el suelo contaminado con metales puede mezclarse con cal o cemento. Estos materiales de limpieza reaccionan con los metales para formar integrarse en los minerales del cemento y/o formar compuestos metálicos menos solubles.

Etapa final. El suelo o lodo tratado que queda en el sitio se cubre con suelo limpio o pavimento. Una vez finalizada la solidificación/estabilización, se realizan análisis del suelo en los alrededores para asegurar que no quede ningún resto de contaminación.

En la aplicación de esta técnica existe el riesgo de que el material de tratamiento no cumpla totalmente con su función y permita que el contaminante siga migrando, por lo que la matriz solidificada debe monitorearse.

Esta técnica no se recomienda para sitios con más del 25% de metales ya que los que son más volátiles (Pb, Cd, As, Hg) y algunos COVs pueden escapar durante el mezclado con los agentes de solidificación-estabilización (Volke y Trejo, 2004).

ELECTROCINÉTICA

Se usa para remediar suelos contaminados (in situ y en ocasiones ex situ), se basa en la aplicación de una corriente directa de bajo voltaje a un suelo por medio de electrodos (catódicos y anódicos), entre ellos se crea un campo eléctrico que causa una fuerza motriz en las especies disueltas, mismas que migraran hacia el electrodo correspondiente, los iones metálicos, los amonio y algunos compuestos orgánicos migrarán hacia el ánodo mientras que los cloruros, cianuros, fluoruros y compuestos orgánicos con carga negativa migrarán hacia el cátodo, en el ánodo tiende a formarse una zona ácida y en el cátodo una básica, lo que hace más fácil la desorción, disolución y el transporte de metales pesados hacia los sistemas de recolección (Volke, 2005).

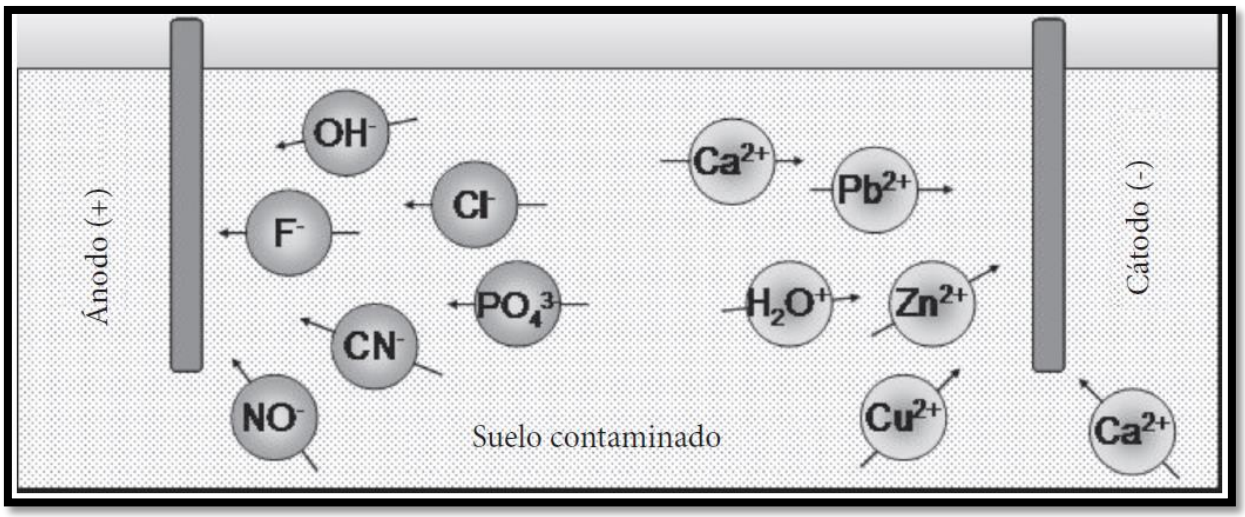


Figura 32. Movimiento de cationes y aniones durante el tratamiento de electrocinética para suelos contaminados, tomado de Van Duren et al en (Volke y Trejo, 2004).

Esta técnica se puede aplicar a suelos poco permeables, sobre todo en los arcillosos, contaminados con metales pesados, compuestos orgánicos diversos y aniones en concentraciones de unos cuantas partes por millón hasta varios miles de ellas, los inconvenientes que tiene es que no todos los suelos son susceptibles de ser tratados, se disminuye la fertilidad de los suelos tratados, se requiere de hidratar el área antes de aplicar esta técnica y es necesario considerar las reacciones de óxido reducción que puedan originar productos indeseables antes de aplicarla (USEPA, 1989b) y (Volke, 2005).

BIORREMEDIACIÓN MEJORADA

El término biorremediación se utiliza para describir una variedad de sistemas que utilizan organismos vivos (plantas, hongos, bacterias, etc.) para degradar, remover o fijar compuestos orgánicos tóxicos. Depende de las actividades catabólicas de los organismos y por consiguiente de su capacidad para utilizar los contaminantes como fuente de alimento y energía (INE, 2007). Se ha usado con éxito para tratar suelos, lodos y sedimentos contaminados con hidrocarburos del petróleo (HTP), solventes (benceno y tolueno), explosivos (TNT), clorofenoles (PCP), pesticidas (2,4-D), conservadores de madera (creosota) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (Volke, 2005).

Dentro de los aspectos de riesgo ambiental de este tratamiento se encuentra el uso de microorganismos *exóticos* (no locales), que pueden contaminar otros medios, como un manto freático; además, los productos que se generen por biodegradación pueden ser más tóxicos que los iniciales y con mayor movilidad (SEMARNAT, 2007). A continuación se describe la técnica de biorremediación mejorada, de acuerdo a la figura siguiente.

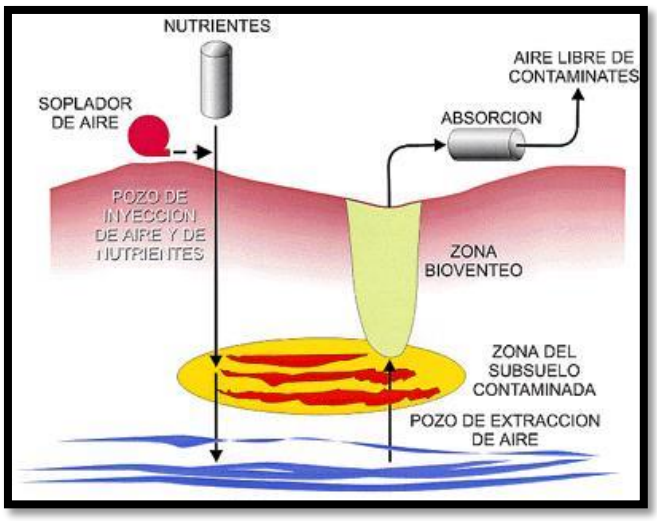


Figura 33. Esquema de la técnica de biorremediación mejorada para tratar suelos

Inyección. Para el bioventeo se suministra aire en el sitio contaminado a través de pozos de inyección forzada, con bajas velocidades de flujo, para sostener la actividad aerobia de los microorganismos degradadores (Volke y Trejo, 2004). A través de estos pozos se pueden inyectar también enzimas y nutrientes (bioestimulación) e inclusive microorganismos (bioaumentación).

Control de emisiones. Los contaminantes extraídos pasan a un absorbedor (lavador de gases), de tal manera que el efluente se encuentre prácticamente limpio.

FITOREMEDIACIÓN DE SUELOS

Es una alternativa para extraer metales pesados que contaminan suelos, ya que ciertas plantas tienen la capacidad de acumularlos en sus tejidos, para llevar a cabo este tipo de tratamiento, se seleccionan especies adecuadas según los metales presentes, tipo de suelo y clima para plantarse en el lugar, a éstas, adicionalmente se pueden implementar un tipo particular de hongos, que hacen simbiosis con las raíces de las plantas, a esta asociación se le llama micorrizas) lo que hace más eficiente la remoción de estos contaminantes (Ortiz-Cano, 2009).

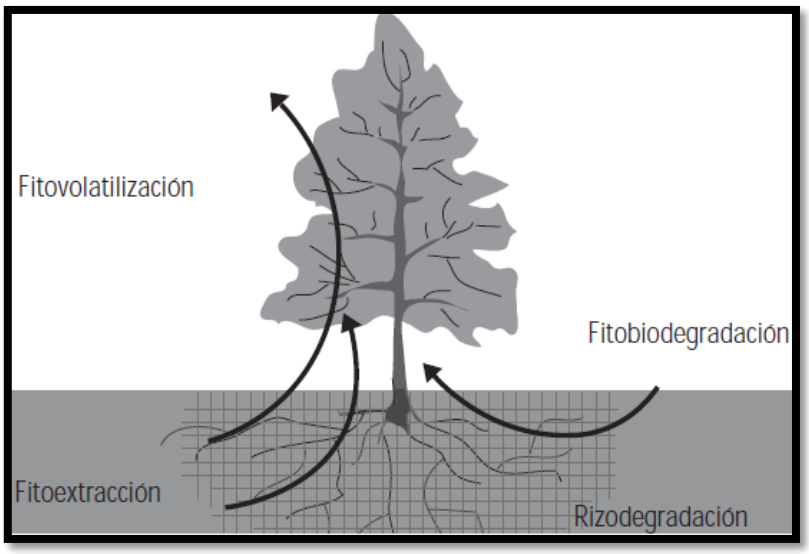


Figura 34. Esquema representativo de la fitorremediación aplicada a suelos contaminados, tomada de (SEMARNAT, 2007)

Actualmente los hongos para formar las micorrizas se pueden comprar (vienen como tierra de micorrizas) y adicionarse a la planta y dando tiempo para la colonización, algunas de las más utilizadas son la Entrophospora columbiana y la Glomus intraradices (Ortiz-Cano, 2009).

Por lo general la fitroremediación es lenta aunque con la selección adecuada de plantas y hongos se han llegado a obtener micorrizas (simbiosis) que absorben hasta 11.5mg de metales por kilogramo de planta como el quelite (Ortiz-Cano, 2009).

CULTIVO DE TIERRA

Esta forma de tratamiento muy parecida al composteo de residuos pero aplicado al suelo y utilizando, cuando es necesario, nutrientes adicionales, (SEMARNAT, 2007).

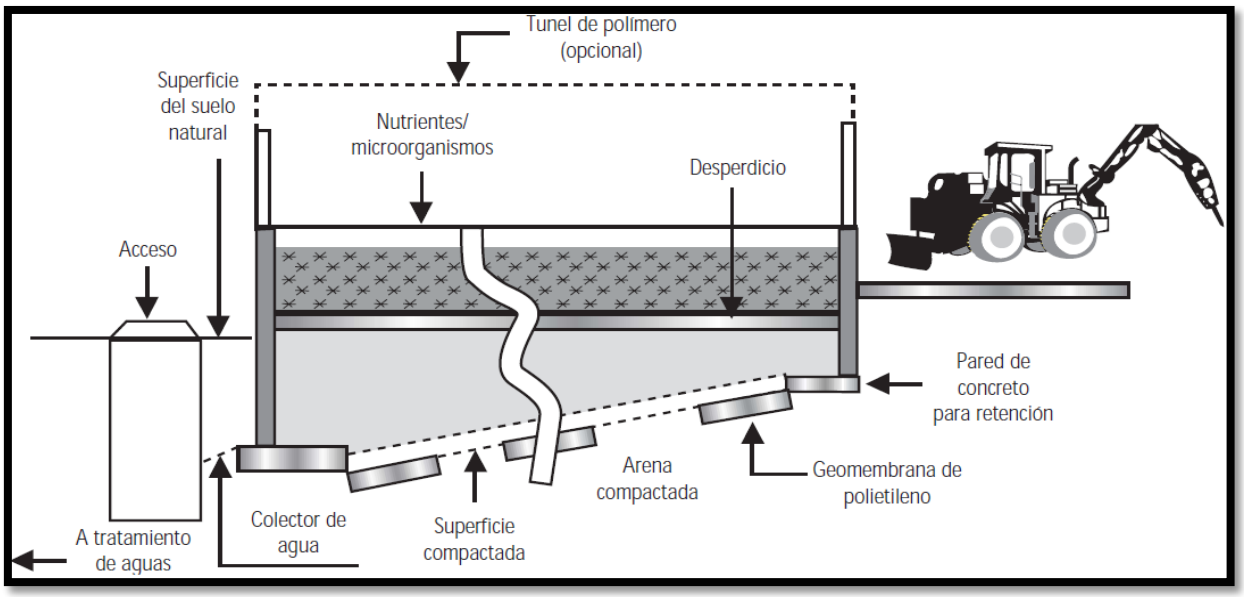


Figura 35. Esquema general del cultivo de tierra o landfarming, que es la aplicación de una técnica de composteo al tratamiento de un suelo contaminado

En la sección de “compostaje” de esta guía se habla del procedimiento general de cultivo de tierra así como del compostaje para residuos biológicos y peligrosos.

DESORCIÓN TÉRMICA (SUELOS)

Básicamente es la misma definición que para el caso del tratamiento térmico de RPs, consiste en aplicar calor, para este caso, al suelo contaminado con el fin de volatilizar los contaminantes y así poderlos separar del suelo y posteriormente tratarlos, por lo que se aplica en los casos en donde se tengan componentes volátiles o semivolátiles en el suelo.

La forma de aplicar energía (calor) al suelo puede variar, se pueden usar resistencias eléctricas, sistemas de emisión de ondas electromagnéticas, radiofrecuencias o microondas, inyección de fluidos calientes como vapor o aire entre otros, una vez liberados los contaminantes, se capturan en una campana y se procede a destruirlos por alguna otra técnica.

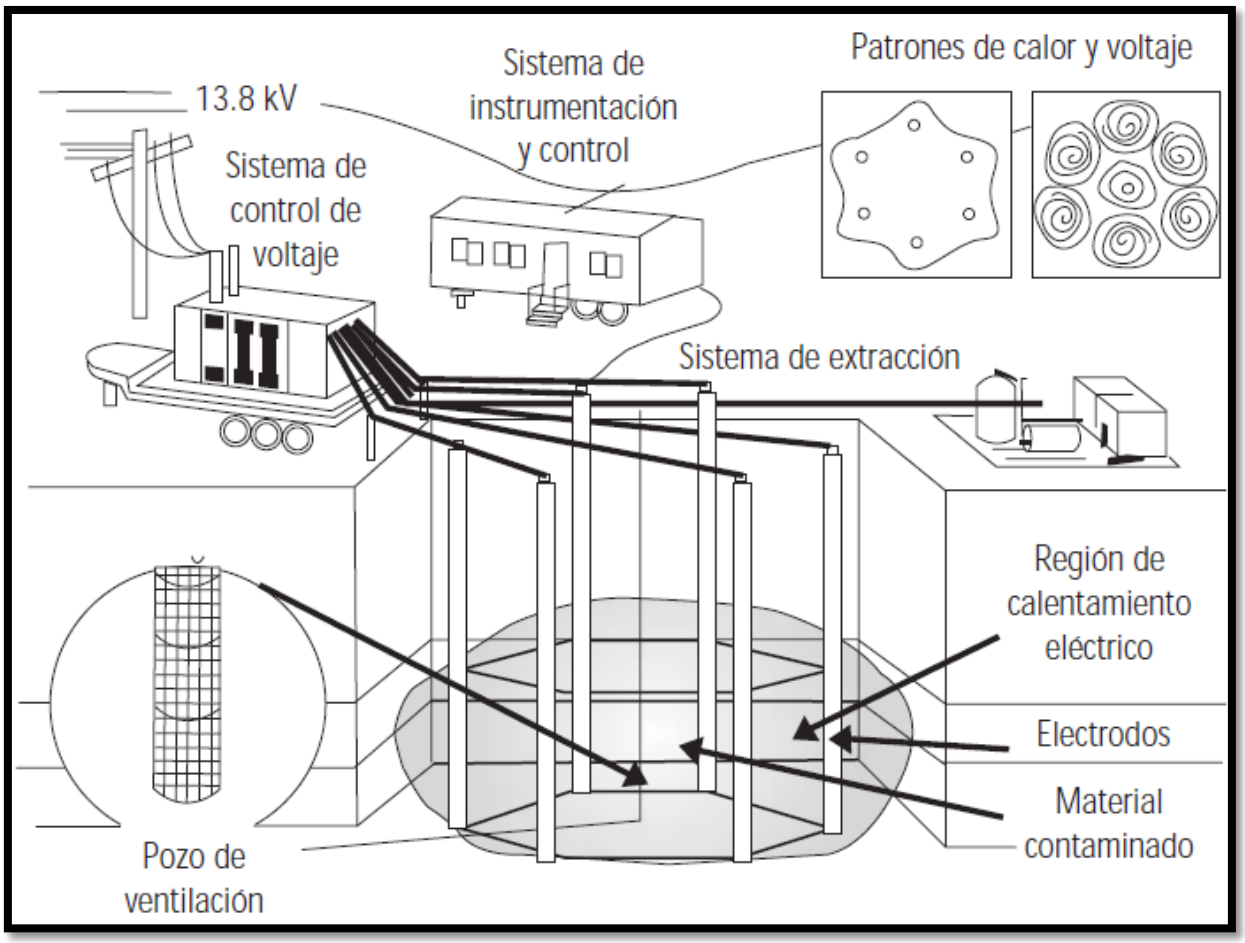


Figura 36. Desorción térmica aplicada a suelos contaminados con residuos volátiles, tomado de (SEMARNAT, 2007)

Para aplicar este tratamiento a suelos es muy importante conocer que compuestos son los contaminantes, sus perfiles de distribución y concentraciones, además de hacer consideraciones sobre los posibles subproductos que se puedan formar y sobre las cantidades de vapores a recibir para poderlos capturar y manejar adecuadamente, sobre todo si se aplica in situ, de ser fuera de sitio o a un lado de éste, por lo general se cuenta con un control más preciso del proceso.

NEUTRALIZACIÓN DE SUELOS

Este proceso se define como la adición al suelo contaminado de una mezcla ácida o de álcalis que ajusten su pH a niveles aceptables que son los mayores a 6 y menores a 9 preferentemente (CENAPRED, 2011).

Por lo general se aplica a suelos previamente tratados y siempre hay que tomar en cuenta los posibles productos que se forman para evitar generar problemas ambientales mayores (CENAPRED, 2011).

M1. OTROS TRATAMIENTOS DE RESIDUOS PELIGROSOS

Este subsector incluye otros tratamientos que no son clasificados dentro de los anteriores por la SEMARNAT, sin embargo, actualmente no hay una sola empresa que se encuentre con esta clasificación por lo que no hay información que agregar aquí.

Cabe aclarar, que jurídicamente las empresas que se dedican al reciclaje, coproceso, reutilización y disposición final no son empresas tratadoras, por lo que no se pueden considerar en este subsector.

M6. CENTROS INTEGRALES DE MANEJO DE RESIDUOS PELIGROSOS

Estas instalaciones son principalmente para recibir los embarques de residuos, caracterizarlos, almacenarlos (cuando sea necesario), hacer la separación o mezcla de residuos posibles y enviarlos a otras instalaciones de tratamiento, otros manejos (como reciclaje, coproceso etc.) o disposición final que sean adecuadas para cada tipo de residuos.

Existen empresas especializadas en el tratamiento de RPs que, además de hacer el trabajo descrito anteriormente, tienen en sus instalaciones los medios para dar tratamientos de al menos cierto tipo de residuos, además de contar con una red de otras instalaciones especializadas para que en caso de no poder dar el tratamiento adecuado, se hagan los embarques pertinentes a cada una de ellas. A continuación se describirá un centro de tratamiento de RPs que cuenta con las características anteriores (este esquema no corresponde a una instalación existente, solo se muestra con fines explicativos).

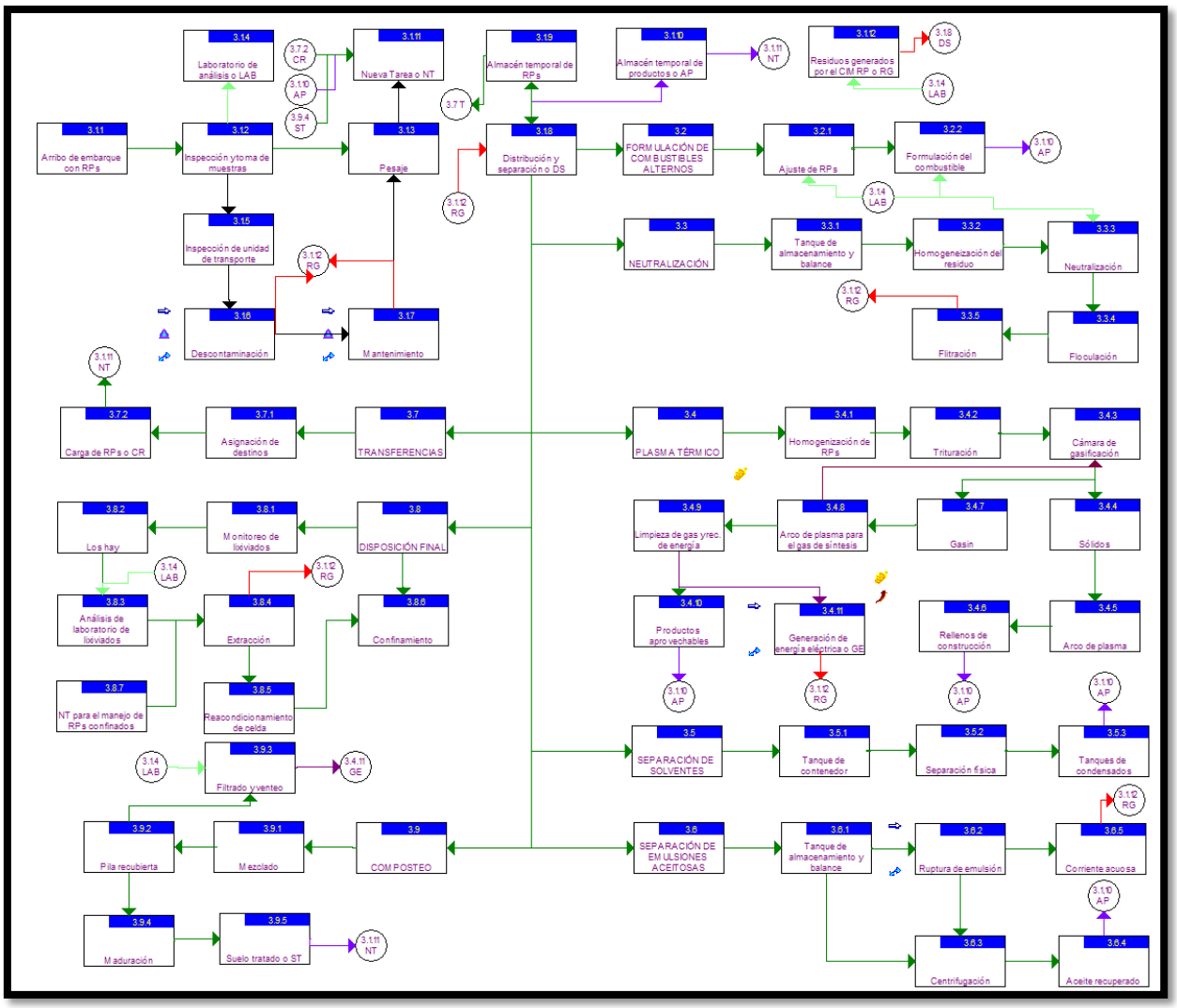


Figura 37. Esquema de un centro integral de manejo de residuos peligrosos que caracteriza, separa, distribuye, proporciona algunos tratamientos y administra un área de confinamiento de RPs

Los materiales **arriban** al centro en transportes adecuados, inmediatamente se inspecciona y se toman muestras de éstos para llevarlos al **laboratorio de análisis**, ahí se les hacen las pruebas necesarias para caracterizar el residuo, mientras que el embarque completo se descarga y se envía a la sección de **pesado**, en algunos casos se pesa la unidad completa (con el residuo) y luego se descarga. Esto es necesario pues el conocer los volúmenes de cada RPs es importante para las operaciones posteriores.

El transporte utilizado, una vez ha descargado, se inspecciona para evitar que residuos se queden en él y notar su estado general, cuando es necesario, se envía a una sección de **descontaminación**, en donde se eliminan los restos de los residuos que contenía, cuando es el caso, se envía a la sección de **mantenimiento** para hacer los ajustes adecuados, una vez lista la unidad puede ser enviada a la sección

de pesado para que esté listo para una **nueva tarea**, esta puede ser una salida para recoger un embarque de RPs, o para moverlos en el interior del centro o para enviar embarques de residuos o productos a otras instalaciones.

Una vez pesados y caracterizados los residuos, se hace la **separación y distribución** de éstos según sus características y tratamientos programados. La programación de los tratamientos puede incluir una secuencia de operaciones que puede variar en cada caso, aunque por lo general, se tienen ya series de operaciones de tratamiento predeterminadas al menos para ciertos tipos de RPs.

Puesto no siempre es posible tratarlos de forma inmediata, muchos de ellos se envían a **un almacén temporal de RPs** (ya clasificados) en espera de la actividad siguiente.

Del almacén temporal de RPs o directamente de centro de distribución, los RPs se pueden enviar a las instalaciones de tratamiento, que para este ejemplo son las siguientes.

Los **residuos generados por el CIMRP** pueden ser llevados a un almacén apropiado y redirigirse posteriormente al centro de distribución, que con apoyo del **laboratorio de análisis,** les asigna otro tratamiento, se haga la disposición final en las instalaciones que administra el CIMRP o se les envíe a otra instalación que los siga tratando, o los recicle, recupere, coprocese etc. o haga la disposición final.

En el **almacén temporal de productos** se guardan de manera apropiada, todos aquellos que tienen valor económico y son susceptibles de aprovecharse en el centro mismo o venderse a otras empresas, como los combustibles formulados, solventes recuperados, chatarra de reciclaje se **parada** del resto de los residuos, etc. de aquí, se hacen los **embarques** que los transportan hacia los clientes de la empresa tratadora.

Formulación de combustibles alternos

De acuerdo con los resultados de los análisis de **laboratorio**, la proporción de residuos con poder calorífico “alto” y que adecuados para este “tratamiento”, como grasas, aceites gastados o agotados de muchos tipos (lubricantes, hidráulicos, térmicos), residuos de hidrocarburos, llantas etc. se envían a una serie de **ajustes de RPs,** los más comunes son a un horno de **secado** para eliminar el exceso de humedad y a un **triturador** para reducir su tamaño (USEPA, 1991).

Una vez listos, se procede a hacer la **formulación del combustible**, que básicamente consiste en hacer la mezcla adecuada de residuos, apoyándose en las pruebas del **laboratorio** como el poder calorífico, contenido de cenizas, halógenos, azufre, contenido de sólidos totales y pruebas de quemado (SEMARNAT, 2007). Ya que el combustible está listo, se lleva al **almacén temporal de productos** desde donde se embarcan hacia empresas que los usan, como las cementeras.

Recuperación de solventes

Los restos que contienen solventes como los de industrias de pintura, residuos de operaciones de limpieza con solventes entre otros, se llevan a un **tanque contenedor**, de ahí se bombean a un equipo de **separación física**, que puede ser una **torre** y en algunas ocasiones, una **serie de ellas**, en donde se les aplica calor para que se separen por diferencia de sus puntos de ebullición a través de múltiples etapas de equilibrio (platos).

También es común encontrar **sistemas de evaporación de efectos múltiples** que básicamente sustituyen a los platos de las torres (etapas de equilibrio de fases) por recipientes a presión de mayor volumen, interconectados (SEMARNAT, 2007).

Finalmente, los solventes separados se almacenan **tanques de condensados,** y se envían a tanques en el **almacén temporal de productos,** como productos finales, tienen un cierto grado de impurezas que dependen de de varios factores, (el mismo proceso, la exigencia del cliente, el costo de purificación etc.), frecuentemente tienen un uso más limitado que los solventes "vírgenes" (CNMA, 1998).

La eficiencia de recuperación de solventes alta cuando llegan en fase líquida más del 95% de la masa original, si el residuo original incluye lodos, hay que separarlos primero y parte de los solventes quedan en ellos, disminuyendo la eficiencia de la recuperación al 70 a 75% de la masa original de solventes, los lodos con solventes a su vez requieren de otros tratamientos (CNMA, 1998).

Destrucción por plasma

Para todos aquellos residuos que no son susceptibles de una mejor opción como los que son biológico infecciosos, contaminantes difíciles de destruir (BPC, pesticidas, colorantes textiles, residuos de actividades petroleras etc.), plásticos, restos de monómeros y otros compuestos de la industria química etc. y para los generados por el mismo centro integral, como los lodos de otros tratamientos, se cuenta con una instalación (de reciente construcción en este ejemplo) que utiliza un arco de plasma para destruir residuos y generar energía eléctrica.

Los residuos a tratar primero se **homogenizan**, puesto que ya han sido separados de otros residuos aprovechables, no es necesario hacerlo de nuevo, luego se **trituran** y se alimentan a una **cámara de gasificación** para formar el gas de síntesis o **gasin**, éste se somete a una **antorcha de plasma** que destruye a las moléculas dejando solo a los átomos individuales, los cuales se recombinan al enfriarse formando sustancias muy simples como H_2O, CH_4, H_2, O_2, metales pesados, sales diversas (NaCl por ejemplo) azufre, entre otros (PEG, 2011).

Una parte del gas obtenido, se **recircula** hacia la cámara de gasificación para aprovechar su energía en ella mientras que el resto, se hace pasar por sistemas de **limpieza y recuperación de energía** para retirar del efluente metales y las sales, el azufre y el agua, esta última se envía a purificación y el resto de los **productos**

aprovechables se almacenan para venderse y/o procesarse posteriormente y ser útiles, la corriente de compuestos combustibles que queda ya libre, se usa en sistema de **generación de energía eléctrica** para producir electricidad que abastece al complejo y/o se vende, la **energía recuperada** para generar vapor útil para la planta y para incrementar la producción de energía eléctrica (PEG, 2011).

La planta de generación de energía puede variar en su configuración, pudiendo ser un turbogenerador con turbina de vapor o de turbogas, de cualquier forma, consumirá los insumos propios de una planta de generación de energía eléctrica y emitirá y producirá residuos de igual forma, mismos que se envían al **almacén de residuos generados por el CIMRP,** otra ventaja de usar este combustible derivado de la destrucción de desechos es que el sistema de control de emisiones no tendrá que ser tan complicado (PEG, 2011).

Los materiales quedan en la cámara de gasificación como **sólidos**, son vitrificados por otra **antorcha de plasma**, quedando completamente inertes y estabilizados para ser utilizados como **rellenos en la construcción**. En teoría, los residuos que se pueden tratar con esta tecnología son prácticamente cualquiera que no tenga una mejor opción como reciclarse, reutilizarse, coprocesarse etc. (PEG, 2011), (Rogoff, 1998).

Neutralización de residuos

Consiste en ajustar el pH de un resido para que sea menos agresiva con el medio ambiente, básicamente la corriente se pasa a un **tanque de** almacenamiento y balance que garantiza que el proceso se alimente a un flujo constante, posteriormente el flujo se pasa a otro recipiente en donde se **homogeniza,** mezclándose con otros residuos (compatibles) antes de entrar a la etapa de **neutralización** que puede consistir en mezclar corrientes ácidas con básicas (de los mismos residuos, previo análisis de compatibilidad), mediante lodos de cal, adicionando ácidos o bases (según el caso), burbujeando gases etc. para ello se lleva un control estricto del proceso, con apoyo del **laboratorio** ya que la neutralización es un fenómeno altamente no lineal (Herrera, 2011) y (USEPA, 1989b).

A la mezcla, ya neutralizada, se le puede pasar a otro tanque (o en el mismo, según el diseño de la planta) de **floculación**, en donde mediante la adición de ciertos aditivos (llamados “floculantes”) se haga más fácil la separación de las sustancias contenidas y formadas en el seno del líquido, misma que será terminada por un filtro (comúnmente de tipo prensa), la torta de filtrado obtenida pasa a o formar parte de los **residuos generados por el CIMRP.**

Separación de emulsiones aceitosas

Este proceso, recibe emulsiones que necesitan romperse para poder aprovecharse (recuperar el aceite) y tratar la parte acuosa, Los embarques de este residuo se descargan en un **tanque contenedor**, de ahí, dependiendo de las características de la emulsión, se puede pasar a dos sistemas de **ruptura de emulsiones**.

El primero consta de un mezclador en donde se adiciona agua de dilución (baja en sales) y una mezcla de surfactantes (tensoactivos), la corriente homogenizada se envía a un tanque cerrado que cuenta con dos cámaras internas, en la primera, éste se calienta a una temperatura de entre 40 y 70ºC, en la segunda se aplica una corriente eléctrica que genera un campo electrostático que favorece la unión de gotas, formando otras mayores hasta que éstas se constituyen en una fase (fenómeno de coalescencia), el mismo diseño del equipo conduce las diferentes fases a salidas diferentes.

El segundo también empieza con el mezclador y un equipo de calentamiento (que calienta de ser necesario, si no, solo contiene) como el primero pero el siguiente paso es un equipo de **centrifugación** que separa las dos fases.

Para ambos sistemas, el **aceite** recuperado se envía al almacén de **productos aprovechables,** mismo que puede venderse a otras empresas o, si es el caso, utilizarse para hacer combustibles reformulados, mientras que la **fase acuosa** si necesita ser neutralizada, se envía al almacén de **residuos generados por el CIMRP** o a neutralización directamente, según la administración del centro, si no lo requiere, se envía a la planta de tratamiento de aguas.

Transferencias

Dada la gran diversidad de residuos que se generan actualmente, muchas veces, un solo centro no es capaz de dar el mejor tratamiento e incluso ningún tratamiento a los RPs generados, por lo que se hace necesario que la empresa o alianza de empresas tratadoras de RPs, cuenten con una red de instalaciones y aquellas que reciben residuo que no pueden tratar, lo envíen a otra que cuente con los medios adecuados para manejarlo, cuando es el caso, una vez que los RPs se han identificado y separado, se **asignan destinos** a los diferentes lotes de RPs a **transportes** que están listos para una **nueva tarea** o asignación.

Se busca que los RPs lleguen a la instalación que los va a manejar (tratar, reciclar, coprocesar etc.) pero en ocasiones no es posible o incluso no es lo más conveniente, algunas de las razones por la que es necesario hacer transferencias entre instalaciones de tratamientos de RPs son:

- La logística de la empresa puede hacer necesario que los RPs lleguen primero a estos centros, se almacenen un tiempo y posteriormente se muevan a otra instalación.
- Estos centros realizan tareas fundamentales que no pueden llevarse a cabo, al menos no adecuadamente, en instalaciones especializadas como el inspeccionar, caracterizar y separar los residuos que les son enviados.
- El CIMRP genera residuos que necesitan ser manejados en otra instalación, ya sea para recibir tratamiento, reciclarse, disposición final de éstos etc.

Disposición final

Dado que este CIMRP ha operado durante mucho tiempo, también administra un área adecuada para la disposición final de RPs, lo que implica el monitoreo de lixiviados (cuando los haya), de ser el caso, se **analizan en el laboratorio** y de ser necesario se hace la **extracción** de residuo (y zonas afectadas) para hacer el **reacondicionamiento del lugar** y/o la celda mientras que el RP extraído pasa a formar parte de los **residuos generados por el CIMRP,** el cual se almacena o se le da tratamiento directamente.

De ser necesario se programa la transferencia para otra instalación, aunque por lo regular los CIMRP que administran zonas de confinamiento están capacitados para dar el tratamiento correspondiente.

Cuando se tiene un RP que se va a confinar, de "nuevo" origen o de reinserción, se preparan las celdas de **confinamiento** según la NOM-057-ECOL-93 y se procede, cuando un RP que se ha extraído (y tratado), con la llegada de **nuevas tecnologías para el manejo de RPs confinados** (NT) se procede a hacer la extracción para darles manejo (tratar, reciclar, coprocesar etc.) que antes no era posible.

Composteo

Para tratar suelos contaminados, este CIMRP cuenta con sistemas cerrados de composteo, en ellos se introducen los materiales a tratar y cuando es necesario se le **mezcla** con aditivos y nutrientes para que los microorganismos presentes degraden los contaminantes presentes en ellos, se prefiere usar especies propias del suelo tratado aunque también se pueden utilizar otras según sea el caso.

La mezcla de suelo contaminado con nutrientes se le confina en **pilas recubiertas** que cuentan con sistemas de **venteo de gases y filtrado de líquidos**, los gases se pueden aprovechar como combustibles (en el caso de la producción de metano) en la **generación de energía eléctrica** o destruir, los líquidos se pueden mandar a la planta de tratamiento de aguas o recircular a la pila.

Una vez que el suelo está estable (la actividad microbiana ha descendido considerablemente), se pasa a una bodegas o áreas para que la **maduración** de este, es decir, terminen las reacciones bioquímicas de degradación de subproductos y se aire, una vez listo, el **suelo tratado** se caga en los transportes en espera de una **nueva tarea** para que se devuelva a la zona de donde se extrajo.

SERVICIOS AUXILIARES

Una parte importante en cualquier establecimiento industrial, es el área de administración y servicios auxiliares. En la industria en general, las características especiales, ubicación, distribución e incluso la existencia misma dentro de cada sitio de trabajo, varían ampliamente según las necesidades y condiciones particulares, por lo que no es posible elaborar un diagrama general. Para el presente documento

se consideró incluir, sólo de manera general, los siguientes elementos:

- Laboratorios,
- Zona de almacenamiento,
- Operaciones de transporte de hidrocarburos y otros compuestos,
- Vehículos de transporte y carga,
- Almacén temporal de residuos peligrosos,
- Planta desmineralizadora de agua,
- Planta de tratamiento de aguas residuales,
- Calderas y equipos de combustión,
- Planta auxiliar de energía eléctrica,
- Mantenimiento,
- Servicios generales,
- Sistemas contra incendios.

Laboratorios. Se encargan del control de calidad de las materias primas, de las pruebas de identificación para residuos y si es el caso, del seguimiento de los procesos de tratamiento para hacer ajustes y para tomar decisiones.

Zonas de almacenamiento. Estas áreas pueden ser desde unos cuantos m^2 de almacenes, bodegas con zonas, tanques y/o silos (para sólidos) de almacenamiento con un volumen relativamente pequeño hasta áreas mayores propiamente adecuadas para almacenar los insumos, materias primas y otros materiales utilizados en las actividades productivas y de mantenimiento. De igual forma, los productos como pueden ser solventes recuperados, combustibles formulados (sólidos, líquidos), material para venderse y reciclarse en otra empresa etc., también cuentan con instalaciones adecuadas para manejarlos y almacenarlos. Dependiendo del tipo de empresa y procesos llevados a cabo, será la configuración de estas áreas. En el sector de tratamiento de RPs, estas zonas, suelen ser pequeñas comparadas con las existentes en otros sectores (petrolera, química).

De las granjas de tanques que contienen compuestos orgánicos (y varios inorgánicos) se desprenden emisiones de compuestos orgánicos totales (TOCs), compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos orgánicos no volátiles (noCOVs) y compuestos inorgánicos que provienen de la operación normal y del manejo de éstos, el AP-42 en su sección 7.1 describe estos equipos (tanques horizontales, con techo flotante externo, interno, fijo, a presión, de espacio variable de vapor etc.) así como una forma de estimar sus emisiones por trabajo (operaciones de llenado y vaciado) y por la sola contención de líquidos orgánicos volátiles (standing losses). Estas estimaciones requieren un conocimiento de las características principales del tanque, el líquido volátil contenido y manejado, condiciones ambientales y fenómenos de transferencia de materia (y energía), el software “TANKS” de la EPA, contempla lo mencionado y es de distribución y uso gratuito.

Operaciones de transporte de hidrocarburos y otros compuestos. Si se requieren

combustibles para las operaciones y actividades llevadas a cabo y/o para los vehículos utilizados, puede ser necesario que el sitio o instalación incluya una instalación para manejarlos. Otros compuestos orgánicos pueden ser manipulados en una empresa tratadora según el tipo de residuos manejados, tratamientos aplicados y productos obtenidos.

Aunque no es dirigido para este sector, el AP42 sección 5.2 **Fuente especificada no válida.**, describe las operaciones de carga, transporte y descarga de combustibles y una forma de estimar las emisiones correspondientes. Esta información puede ser útil para algunas empresas. Para el resto de las operaciones de transporte de sustancias químicas sobre las que no hay información, queda en las empresas la oportunidad de estimar las emisiones de contaminantes y si es posible, el desarrollo de una metodología de estimación (además de realizar la operación en forma eficiente y segura).

Vehículos de transporte y carga. Como barcos, helicópteros, carros, montacargas, grúas entre otros, generan gases de combustión según el combustible utilizado, el establecimiento es responsable de éstos (o de la empresa a la que pertenezcan), por lo que deberá reportar el combustible empleado y las emisiones relacionadas, el AP42 en su volumen II trata sobre la estimación de las emisiones de fuentes móviles.

Para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para transportes. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Almacén temporal de residuos peligrosos. Para el caso de empresas que tratan este tipo de residuos o que hacen combustibles formulados a partir de ellos, esta área es generalmente muy grande y está designada y equipada adecuadamente para contener los residuos peligrosos mientras se someten a un proceso de tratamiento. Los residuos pueden incluir material eléctrico (balastaras, transformadores, algunos tal vez todavía contengan BPC), piezas de material aislante (algunos pueden contener asbestos), material impregnado con compuestos químicos diversos, contenedores con insumos utilizados en diversos procesos, aceites lubricantes gastados provenientes de diversos equipos rotatorios como compresores y bombas, catalizadores gastados, purgas de torres, tanques contenedores, acumuladores y otros equipos entre otros.

*Planta desmineralizadora de agua***.** Algunas aplicaciones tecnológicas, propias del sector y los equipos de calentamiento como calderas, necesitan que el agua empleada en ellos cumpla con ciertas especificaciones técnicas (básicamente estén libres de sales y metales) para evitar interferencias en los procesos e incrustaciones en tuberías y equipos; por lo que estas plantas pueden ser necesarias en instalaciones de este sector, ellas pueden generar lodos de tratamiento con los metales y sales retirados del agua.

Planta de tratamiento de aguas residuales. Este tipo de instalaciones por lo general, se incluyen dentro del "proceso productivo" de la instalación de tratamiento de residuos peligrosos ya que realizan una función que es característica del sector (tratar residuos), en ocasiones, las corrientes que contienen RPs se tratan en secciones o módulos particulares según el tipo de contaminante presente y la descarga de éstas, se pasa a otro modulo o planta de tratamiento de aguas "más común" que acaba de ajustar las características del agua para poderla reutilizar o descargar.

Algunas instalaciones cuentan con plantas tratadoras de aguas negras además de tener módulos para dar tratamiento a corrientes industriales con características especiales, otras empresas tienen este tipo de plantas dándole el servicio directamente a los efluentes de compañías en particular que las subcontratan para estos servicios, de ser el caso anterior, la empresa que administra la planta de tratamiento de aguas debe de hacer el reporte de su propia COA.

Las emisiones al aire provenientes de estas plantas, son principalmente gases de efecto invernadero, principalmente el metano, proveniente de procesos biológicos, que puede ser colectado y utilizado como fuente de energía o por lo menos debe de ser conducido a un quemador elevado para ser destruido, también pueden generarse CO_2 y N_2O aunque en menor grado. Las emisiones al aire de estas plantas se detallan en el AP42, sección 4.3, programa WATERS9 de la EPA, disponible sin cargo, ayuda a estimar estas emisiones (USEPA, 1998b).

Las descargas (emisiones) de aguas tratadas pueden incluir grasas y aceites, sólidos suspendidos totales, nitrógeno total, fosforo total, metales pesados (como el As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), materia orgánica (medida como DBO) entre otros. Se espera que los parámetros de descarga estén dentro de las regulaciones y normatividad correspondiente, para el reporte de la COA se deben de reportar todos los contaminantes que se detecten o existan, no solo aquellos obligados por la ley, los contaminantes no normados se pueden estimar mediante factores de emisión, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.

El uso de agua para el tratamiento de residuos peligrosos depende del proceso, por ejemplo se emplea para el lavado de gases, como medio de extracción de contaminantes del suelo, como fluido de extracción y oxidación (destrucción), para enfriar equipos entre muchos otros. Sin embargo, en muchos casos es el agua el medio que contiene los residuos peligrosos que deben ser tratados, como es el caso de las corrientes con metales pesados, con pH ácido o básico, desechos que contienen compuestos de cromo o cianuros, materia orgánica abundante etc.

Nota: El agua de abastecimiento puede traer ya concentraciones de algunos de los "contaminantes" presentes en las descargas, (como por ejemplo metales pesados), algunas instalaciones hacen la medición de especies químicas presentes en descargas y en agua de entrada para estimar qué tanto de dichas especies químicas se "agregó" durante el proceso productivo, la aclaración se hace ante la CONAGUA y se reporta la "emisión" del agua de la descarga en la sección 3.2.3 si la diferencia no

rebasa el umbral (en el caso de sustancias RETC), si es igual o mayor a éste, entonces se reporta en la tabla 5.2, para contaminantes no RETC todo reporte va en la tabla 3.2.3.

Calderas y equipos de combustión Las calderas generalmente presentes para proporcionar agua caliente o vapor, además de su uso para el servicio de aseo del personal y la cocina, produce gases de combustión según el tipo de combustible usado y el tipo de equipo empleado. Otros equipos de combustión sirven para proporcionar energía térmica al proceso como calentadores, secadores indirectos, algunos hornos. (En general los equipos que queman algún combustible fósil sin que los gases entren en contacto directo con las corrientes de proceso).

El agua para la generación de vapor se acondiciona para evitar la incrustación, algunos de los insumos utilizados son el hidrato de hidracina, anilina, H_2SO_4, NaOH, tetrahidro-1,4-oxazina (conocido también como "morfolina"), etanolaminas, fosfatos, molibdatos, benzotiazoles, sales aminas de tolitriazol entre otros.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Planta auxiliar de generación de energía eléctrica. Dada la importancia de mantener un proceso continuo, muchas plantas que operan con suministro externo, también cuentan con una planta auxiliar o incluso son totalmente autosuficientes en este aspecto, produciéndola a partir de los combustibles fósiles como combustóleo, diesel, gas natural, combustibles formulados entre otros, generando gases de combustión según el tipo de combustible usado y el equipo empleado. Algunas instalaciones pueden generar energía eléctrica a partir de tratamientos térmicos a los RPs aprovechando su energía química, algunas de ellas incluso podrían llegar a ser autosuficientes y exportar el excedente a la red de suministro nacional.

La mayoría de los motores y equipos de una planta trabajan con 440V o 220V y 3 fases, y para el área administrativa, laboratorios y equipos menores se usa una fase y 110V.

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero, provenientes de equipos de combustión en donde los gases no entran en contacto con las corrientes de proceso, la SEMARNAT utiliza los factores del IPCC, que se pueden ver en el

anexo II de esta guía y en las publicaciones del IPCC. Para los otros contaminantes se puede utilizar el AP-42 de la USEPA sección I y sección III para generación de energía eléctrica.

Para la generación de dioxinas y furanos la SEMARNAT utiliza los factores de emisión que proporciona el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos, publicado en diciembre del 2005, para equipos de producción de energía y calefacción. Un resumen de estos factores se encuentra en el anexo II de esta guía.

Mantenimiento. Hace referencia al área en donde se tienen los equipos, máquinas, herramientas y personal para dar mantenimiento preventivo y correctivo a las partes del proceso. Algunas instalaciones subcontratan estos servicios. Los residuos y emisiones al agua y aire son muy variados según el tipo de industria en que operen, de forma general puede haber emisiones de soldadura, solventes, grasas y aceites gastados, estopas, trapos y esponjas con éstos materiales. Otros residuos pueden incluir equipo eléctrico usado (con BPC por ejemplo), lodos de purgas de equipos de otros sectores (por ejemplo, el lodo de celdas de cloro álcali con electrodos de grafito que contienen dioxinas y furanos), soluciones de lavado gastadas (con solventes) entre muchos otros.

Servicios generales. Esta parte incluye servicios administrativos, oficinas, sanitarios, baños, limpieza general (barrer, trapear, sacar la basura etc.), aire acondicionado, jardinería, etc. Se producen residuos sólidos municipales, en el agua puede haber restos de materia orgánica (fecal principalmente), detergentes, jabón, líquidos de limpieza y papel.

Cada establecimiento puede elegir como subdividir y reportar los servicios auxiliares que posee, sin perder de vista que la afectación ambiental de estos es el principal criterio para reportarlos dentro de la COA.

Sistemas contra incendios Instalados para combatir cualquier conato de incendio, siempre se mantienen en condiciones de operación, indispensables en cualquier instalación de producción.

Las bombas generalmente son movidas por motores de combustión interna para mantenerlas disponibles siempre, éstos generan gases de combustión. El uso de insumos contra incendio en algunos casos es necesario.

INFORMACIÓN TÉCNICA GENERAL

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se solicita toda aquella información relacionada con el proceso: insumos, productos y subproductos, así como el consumo energético del establecimiento o industria. Incluye el diagrama de funcionamiento, información esencial para la vinculación, comprensión y validación de datos en las diferentes secciones de la Cédula de Operación Anual.

En el recuadro siguiente se presenta la recopilación de la información que se requiere, las fuentes de ella, los errores más comunes y los ejemplos y formatos de bitácora disponibles para arreglar el problema y para la recopilación de datos.

Recuadro C. Información necesaria para reportar la Sección I de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Apartado 1.1 Operación y funcionamiento	
Información que se solicita: Información relacionada con el proceso industrial	
• **Documentos de soporte y referencias:** diagramas de flujo de proceso (DFPs), diagramas de tuberías e instrumentación (DTIs), formato de solicitud del trámite de la Licencia Ambiental Única (LAU), licencia de funcionamiento, Lista de equipos	
• No se indican todos los equipos y actividades donde hay emisiones y transferencias • No existe un flujo en el diagrama (omisión de flechas) • No hay relación entre los puntos de generación y puntos de emisión • Omisión de simbología de entradas y salidas en las etapas de proceso • No hay congruencia entre el los puntos de generación y de emisión (en el diagrama) y la información de la Sección II • Omisión del reporte de los equipos especificados en la en la Licencia como equipos, maquinaria o actividad ⚠ El apartado 1.1 está vinculado con las secciones I y II por lo que si el diagrama de operación y funcionamiento está mal, no se podrán reportar correctamente las tablas de las secciones referidas.	**Algoritmo 1.1** Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento **Figura 33** Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1 **Ejemplo 1.1** Diagramas de operación y funcionamiento **Figura 34** Ejemplo de un diagrama de operación y funcionamiento de Centro Integral de Manejo de Residuos Peligrosos (CIMRP) **Figura 35** Ejemplo de la tabla resumen generada por el programa de reporte de la COA para el CIMRP **Figura 36** Imagen de la hoja de cálculo usada como apoyo para elaborar el diagrama de funcionamiento (apartado 1.1)
Tabla 1.2 Insumos	
Información que se solicita: No. CAS, nombre comercial y químico, estado físico, forma de almacenamiento y datos de consumos anuales de insumos.	
Documentos de soporte y referencias: información de compras, almacenes e inventarios, hojas de datos de seguridad de los materiales (MSDS por sus siglas en inglés).	
• No se reportan los insumos. ⚠ Se deben reportar todas las materias primas e insumos utilizados en el proceso productivo y en los servicios auxiliares,	**Recuadro 2** Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
incluyendo aquellas que son RETC • Se reportan combustibles usados para generar energía como insumos, ⚠ Éstos se reportan en la tabla 1.4 • ⚠ El consumo de agua sólo se reporta en esta tabla cuando se trata de una materia prima y forma parte del producto final. Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	
Tabla 1.3 Productos y subproductos	
Información que se solicita: nombre del producto o subproducto, estado físico, forma de almacenamiento capacidad de producción instalada y producción anual	
Documentos de soporte y referencias: Certificados de calidad de productos y subproductos, registros de producción y ventas	
• Omisión del reporte de productos y subproductos, o bien los reportan incompletos • La producción anual reportada es mayor que la capacidad instalada. ⚠ Cuando la producción anual sea mayor a la autorizada en la Licencia otorgada por la SEMARNAT se deberá tramitar la actualización de dicho documento. ¡La producción anual no debe rebasar la capacidad autorizada en la Licencia! • Inconsistencias en la forma de almacenamiento en virtud del tipo de material almacenado	**Recuadro 3** Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos
Tabla 1.4.1 Consumo anual de combustibles para el uso energético	
Información que se solicita: área de consumo, tipo de combustible, contenido de azufre del combustible y consumo anual.	
Documentos de soporte y referencias: recibos de compra de combustibles, facturas, certificados de calidad de los combustibles y hojas de datos de seguridad	
• Omisión del reporte del combustible utilizado • Omisión del reporte de % o contenido de azufre del combustible, ⚠ mismo que es obligatorio para los combustibles sólidos y líquidos. • ⚠ Considerar en el reporte de los combustibles, desagregar (ponerlos por separado) los consumos que se tienen en proceso, servicios auxiliares y autogeneración de energía eléctrica	**Algoritmo 1.4.1-1** Consumos de combustible a partir de la medición directa **Recuadro 4** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa **Recuadro 5** Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa **Algoritmo 1.4.1-2** Consumos de combustible a partir de compras y facturación **Ejemplo 1.4.1-2** Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación **Figura 37** Imagen de una hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar **Algoritmo 1.4.1-3** Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico **Ejemplo 1.4.1-3** Estimación indirecta por energía

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	consumida teórica y poder calorífico **Figura 38** Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1
Tabla 1.4.2 Consumo anual de energía	
Información que se solicita: consumos de energía (suministro externo)	
Documentos de soporte y referencias: recibos de consumo de energía eléctrica	
Omisión del reporte de consumo de energía eléctrica	**Recuadro 6** Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Metodologías de estimación y algoritmos de cálculo

En esta parte del documento se plantean (a manera de sugerencia) varias formas de procesar la información para llenar adecuadamente la sección I a V de la COA, con el fin de facilitar el reporte adecuado de la COA y así contar con información confiable.

Las compañías, datos y cantidades presentes en los ejemplos de este documento, fueron determinadas de forma arbitraria basándose en la información encontrada en la literatura al respecto, buscando solamente crear un escenario adecuado para explicar claramente alguna metodología, algoritmo y/o aspecto útil para la recopilación de información, estimación de emisiones y/o forma de hacer el reporte (donde reportar cada cosa en el programa de la COA). Cada sitio debe asegurarse de utilizar la información más adecuada ya éste es el responsable de las estimaciones que haga y lo que reporta. Si llegara a haber algún parecido de una empresa o instalación (ficticia) usada en un ejemplo con alguna real, es solamente por el uso de literatura sobre procesos y efectos ambientales que existe sobre las actividades realizadas en el sector industrial y no pretende acusar o dañar a ninguna empresa, planta o sitio de trabajo. Esta guía solo pretende ayudar a elaborar un buen reporte de la COA y a corregir los errores detectados en la misma para así, tener información confiable que permita tomar las mejores decisiones en beneficio de todos.

Para hacer más clara la interpretación de esta parte de la guía, en la redacción, se considera que la palabra “tabla” se refiere a una parte del formato de reporte de la COA (como la “tabla 2.3”, la “tabla 5.2” etc.) donde se debe de cargar cierta información a menos que se especifique otra cosa (por ejemplo, la “tabla 2.6 del protocolo de fugas de las USEPA” es una parte del documento o referencia anterior y no del formato de reporte de la COA), mientras que la palabra “recuadro” se refiere a una parte de este documento (esta guía) donde hay información, resultados, etc. La palabra “apartado” se usa como sinónimo de “tabla” (para no repetirla tantas veces) o para referirse a una parte del formato de reporte de la COA (por ejemplo, el apartado 1.1 contiene el diagrama de operación y funcionamiento y no es propiamente una tabla de información).

Los ejemplos presentados en esta guía se hicieron pensando en la estimación y/o forma (adecuada) de reportar la información que se necesita para un cierto apartado o tabla de la COA, sin embargo, algunos de ellos aplican para varios apartados o tablas de la COA.

Estas guías están sujetas a modificación por actualización y mejora, por lo cual se podrá completar con otras fuentes de información que el sector industrial pueda proporcionar, sugerir o proponer mediante la revisión y diálogo con la autoridad.

Apartado 1.1. Operación y funcionamiento

Para hacer adecuadamente el diagrama de operación y funcionamiento, se sugiere el siguiente algoritmo que incluye una serie de instrucciones para elaborar el diagrama de operación y funcionamiento; lo anterior con el fin de brindar los conocimientos necesarios, respecto a la actividad productiva de la empresa y facilitar el reporte de la COA.

Algoritmo 1.1. Elaboración del diagrama de operación y funcionamiento

1. Se consiguen y consultan los documentos con la información, como pueden ser: DFPs, DTIs, la Solicitud de la Licencia, Licencia otorgada por la SEMARNAT en materia de atmósfera y Lista de maquinaria y equipos.

2. A partir del DFP se identifican los procesos (o subprocesos), considerando que es importante reportar aquellos que usen sustancias RETC, que generen emisiones al aire, agua, suelo, residuos sólidos y/o residuos peligrosos, dada la estructura del software de la COA se sugiere, al menos, identificar 2 tipos de diagramas, de proceso productivo y el de los servicios auxiliares.

3. Para cada subproceso, identificar las etapas o bloques que lo conforman, así como las transferencias de materia (corrientes de proceso) y ocasionalmente de energía (al menos para el reporte de energía), mismas que se representan con flechas, (muy importantes para indicar los flujos y corrientes).

4. También para los productos y subproductos, es conveniente que se indiquen las etapas donde se obtienen finalmente y quedan almacenados (no los que se forman y se consumen dentro del mismo proceso), ya que será necesario para llenar la tabla 1.3 aunque en ésta no se hace la vinculación al diagrama de operación y funcionamiento, en algunos casos, es posible encontrar esta información en los documentos de descripción de proceso.

   Cuando haya una corriente de proceso o de residuos o alguna otra, que pase de un subproceso (diagrama) a otro, se recomienda representar la secuencia mediante conectores, se sugiere que en el diagrama de origen se coloque el número de identificación del diagrama de destino y viceversa.

Usualmente se usa una flecha para seguir la ruta de la materia prima “principal” transformándose en el producto, si llega a ser necesario, se pueden usar flechas de diferente color y grosor para identificar la naturaleza de las corrientes.

5. De cada etapa identificar claramente las entradas como son insumos, agua, combustibles y las salidas como son emisiones de contaminantes (aire, agua, suelo), generación de residuos sólidos, residuos peligrosos, transferencias (de agua, residuos sólidos y residuos peligrosos) a reciclaje, reutilización, coprocesamiento, tratamiento, incineración, alcantarillado y/o disposición final o otros.

   Para identificar las entradas y salidas en cada etapa de proceso, se deberá de utilizar la simbología especificada en la siguiente figura, que pertenece al formato oficial de la COA.



Figura 38. Imagen de la tabla del formato oficial de la COA con la simbología para elaborar el diagrama de funcionamiento del apartado 1.1

   En este paso se debe identificar únicamente si existen entradas o salidas en la etapa analizada.

6. Se copia o construye el diagrama, detallando la información en él, utilizando la simbología indicada, puesto que el reportar este apartado tiene mucho que ver con buscar, recopilar, ordenar información y capturarla.

Ejemplo 1.1. Diagramas de operación y funcionamiento

Para ejemplificar como es que estos diagramas se construyen, se retoma la descripción de un CIMRP de la sección correspondiente ya que a falta de un buen diagrama “artístico” de estos centros, se hizo uno con el programa de reporte de la COA (versión 6.2.72), mismo que se vuelve a mostrar aquí para explicar los aspectos que se tomaron en cuenta para elaborarlo.

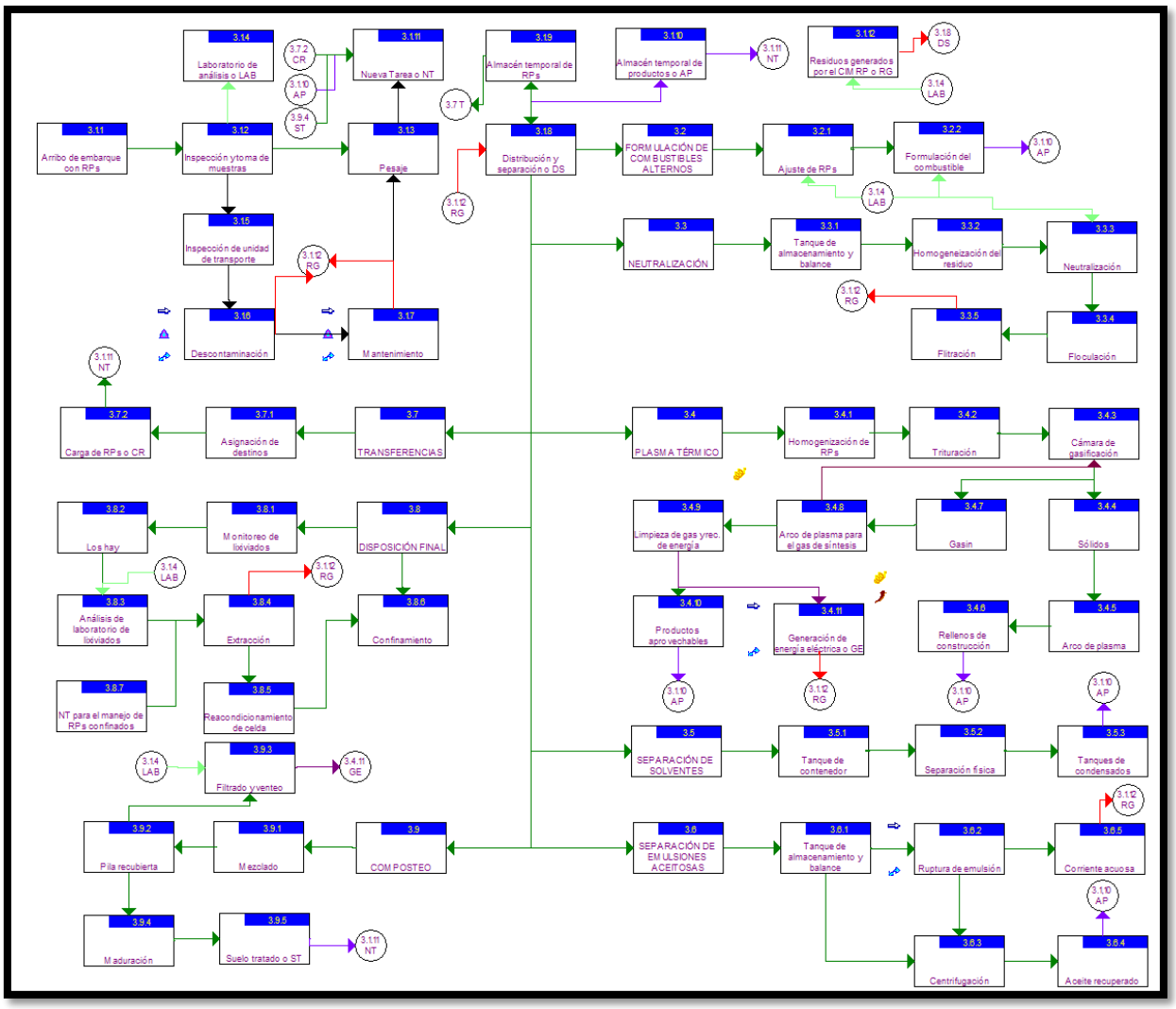


Figura 39. Ejemplo de operación y funcionamiento de un Centro Integral de Manejo de Residuos Peligrosos (CIMRP)

Para empezar, el diagrama debe de provenir de los documentos propios de la empresa en donde está la instalación, como DFPs, DTIs, etc. para este ejemplo eso no fue posible aunque si se revisó literatura en donde se detallaban las operaciones de estos centros (algunos de los más completos o proyectos de ellos).

Los cuadros mostrados, para este caso, contienen diferentes tipos de información que sirve para facilitar el entendimiento de las actividades realizadas en esta instalación.

La mayoría de estos cuadros corresponden a una etapa dentro de los procesos llevados a cabo, como “Distribución y separación de RPs”, “ruptura de la emulsión” entre otros.

Algunos son solamente etiquetas para identificar un proceso, que son aquellos que tienen el texto en mayúsculas, por ejemplo el cuadro 3.3 “PLASMA TÉRMICO” no es

ninguna etapa en particular, solo sirve para indicar que todos los cuadros que incluyan en su número de ID números como 3.3.X son relativos a este tipo de tratamiento.

Otros representan una decisión ya que no siempre se lleva a cabo todas las etapas mostradas, como en el caso del cuadro 3.8.2 que contiene la leyenda “los hay”, refiriéndose a la presencia de lixiviados en las celdas de confinamiento, las etapas posteriores se ejecutan solo en caso de que éstos existan.

Finalmente hay otros que representan productos obtenidos de la etapa anterior, esto es para dejar claros los casos en donde de una etapa de proceso se obtienen 2 corrientes, de la misma importancia pero que siguen caminos distintos, por ejemplo, del cuadro 3.4.3 “Cámara de gasificación” salen dos corrientes de residuos en tratamiento, la 3.4.7 “Gasin” y la 3.4.4 “Sólidos”, estos últimos cuadros dejan en claro qué tipo de producto de cámara de gasificación sigue qué ruta.

Respecto a la numeración lo primero que se resalta es que fue escogida de forma arbitraria, no hay una razón en particular para que todos los números empiecen con 3 más allá de la conveniencia y practicidad para elaborar el diagrama (existen otros diagramas hechos para otros procesos que ocupaban el 1 y el 2).

Otro aspecto importante utilizado para este caso es utilizar 3 cifras para identificar cada etapa, el primer número, el tres, corresponde al número de diagrama, el segundo identifica aquellas actividades o etapas relacionadas con un subproceso, por ejemplo, todos los cuadros identificados como 3.4.X son relativos al tratamiento de plasma térmico, todos los identificados como 3.1.X son los relacionados con las funciones estrictas de los centros integrales de manejo etc. como recibir, clasificar, separar, mezclar, almacenar y enviar a instalaciones adecuadas los RPs.

Los colores de las flechas también ayudan a hacer clara la información, por ejemplo las que son verde obscuro indican el flujo de los residuos dentro del centro, las que son rojas indican que lo que se mueve son residuos generados por el mismo centro, derivados de sus actividades, las moradas corresponden a productos con valor agregado que genera el centro, las que son color vino son flujos de energía recuperada y finalmente las verde claro indican la intervención o ayuda del laboratorio, que puede ser solamente información o incluir toma de muestras etc.

Los conectores contienen el número de identificación del cuadro al que van o del que vienen acompañados, por ejemplo, la flecha roja que sale del cuadro 3.1.12 “Residuos generados por el CIMRP o RG” va a un conector que dice “3.1.8 DS” el correspondiente conector de llegada, cerca del cuadro “3.1.8 Distribución y separación o DS” dice “3.1.12 RG”.

La excepción a esta regla es para los conectores de salida del laboratorio de análisis, ya que sería visualmente muy cargado que dicho cuadro tuviera un conector de salida correspondiente a todos los que tiene de llegada, lo mismo pasa con los conectores de llegada de los residuos generados por el CIMRP y los

correspondientes al almacén de productos aprovechables.

Como ya se ha visto, Los conectores también contienen en su leyenda, una abreviación del cuadro al que van o del que vienen, por ejemplo, la asistencia del laboratorio en múltiples etapas se representa con un conector que es un circulo en cuyo interior está la leyenda “3.1.4 LAB” con una flecha saliente color verde claro, esto para hacer evidente y más claro de dónde viene o va la conexión.

Para terminar, la distribución del diagrama se pensó para que pudiera aprovechar el espacio gráfico para ser lo más claro posible. La siguiente figura muestra un fragmento de la tabla resumen generada por el software es la siguiente es el siguiente.

Tabla resumen

No. del Diagrama	Nombre del equipo, maquinaria, actividad y operación unitaria	Entrada			Salida				
		Entrada de insumo	Consumo de combustible	Uso de agua	Emisión al aire	Descarga de agua residual	Generación de residuos peligrosos	Generación de residuos sólidos	Perdida de energía
	3 -- Centro integral de RPs								
3.1.1	Arribo de embarque con RPs								
3.1.10	Almacén temporal de productos o								
3.1.11	Nueva Tarea o NT								
3.1.12	Residuos generados por el CIMRP								
3.1.2	Inspección y toma de muestras								
3.1.3	Pesaje								
3.1.4	Laboratorio de análisis o LAB								
3.1.5	Inspección de unidad de transporte								
3.1.6	Descontaminación	X	X	X					
3.1.7	Mantenimiento	X	X	X					

Figura 40. Ejemplo de la tabla resumen generada por el programa de reporte de la COA para el CIMRP

Si el proceso es muy complicado y/o la recopilación de la información no es un procedimiento inmediato, se recomienda utilizar una hoja de cálculo con un formato parecido a ésta tabla, para ir almacenando y detallando la información necesaria, si el caso lo amerita, en esta misma hoja se pueden guardar las referencias de los documentos (y personas) de donde se obtuvo la información, en seguida se muestra una imagen de ésta.

			Entradas			Salidas						Transferencias		
Etapa	Dia	Bloq												
Arribo de embarque con RPs	3	1.1												
Almaén temporal de productos	3	1.1												
Descontaminación	3	1.6	X	X	X									
Mantenimiento	3	1.7	X	X	X									

Figura 41. Imagen de la hoja de cálculo usada como apoyo para elaborar el diagrama de funcionamiento (apartado 1.1)

Tabla 1.2. Insumos

Para el reporte de insumos, se deberá de recopilar la información de éstos en la instalación partiendo de hojas de datos de seguridad y facturas de compras, así como información de otras fuentes y documentos, que le permitan conocer la composición y número CAS de las sustancias usadas.

Se sugiere vincular los insumos que se registren en la tabla 1.2 con los puntos manifestados en el diagrama de operación y funcionamiento, para facilitar el reporte en el software de la COA.

Es importante realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los consumos para cada insumo, antes de realizar la suma total para obtener el consumo anual.

Se sugiere utilizar una hoja de cálculo, un documento de texto o cualquier otro medio para registrar la información que se vaya obteniendo de los insumos, a continuación se adjunta una propuesta de formato de bitácora como ayuda para recopilar la información requerida en la tabla 1.2 de la COA.

Recuadro 2. Propuesta de bitácora para la recopilación de información de insumos

Factura	Nombre comercial	Nombre químico	# CAS	Lugar de consumo	Punto de consumo	Estado físico	Forma de almacenamiento	Consumo anual	Unidad

Tabla 1.3. Productos y subproductos

Para el reporte de productos y subproductos, se debe recopilar la información sobre la producción anual, nombre de los productos y subproductos, así como las cantidades correspondientes, esta información podrá obtenerla de las facturas de venta y niveles de producción.

Obtener los niveles de producción durante el periodo anual a reportar (diarios, mensuales, etc.), realizar las conversiones necesarias, para homologar a una misma unidad los niveles obtenidos y realizar la sumatoria de los mismos para obtener la producción anual para cada producto o subproducto. El recuadro que a continuación se muestra, sugiere un formato de bitácora para recopilar la información de manera continua durante el periodo anual de actividades.

Recuadro 3. Propuesta de bitácora usada para la recopilación de información de productos y subproductos

Producto/subproducto	Factura	Mes	Masa y/o volumen
Producto C			
Total producto C			
Subproducto D			
Total Subproducto D			

Es importante mencionar que se deberá tener disponible la Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única que otorga la SEMARNAT, en materia de atmósfera, con la finalidad de verificar si se cumple con la capacidad autorizada en la misma, de lo contrario se tendrán que realizar las gestiones correspondientes para tramitar la actualización de la Licencia, por incremento en la capacidad de producción autorizada.

Nota 1: La información que se captura en la tabla 1.3 de la COA a través del software de reporte, no está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).
Nota 2: Para el caso de los productos y subproductos auto consumidos, en la tabla 1.3 de la COA se debe de reportar la producción neta (hacer la aclaración correspondiente del autoconsumo en “observaciones”).

Tabla 1.4.1. Consumo de combustibles para uso energético

En esta tabla se alimenta la información sobre el consumo de combustibles, especificando la cantidad y tipo utilizados en la producción de energía en el proceso productivo, servicios auxiliares y en la auto generación de energía eléctrica, es importante verificar las conversiones de unidades, que las cantidades totales de combustible usado sean congruentes con los reportados (por equipo) en la tabla 2.1.1 y que las emisiones a la atmósfera producidas por usar dichos combustibles se calculen tomando como base los consumos reportados en las secciones 1.4.1 y 2.1.1

Según aplique, se tienen diferentes formas de estimar el consumo de combustibles en la instalación:

1. Registro puntual de consumo de combustible,
2. Compras de combustible,
3. Estimación indirecta por la energía consumida teórica y poder calorífico.

Algoritmo 1.4.1-1. Consumos de combustible a partir de la medición directa

Cuando los equipos que consumen combustibles, cuenten con una forma de medir y registrar adecuadamente qué y cuanto combustible utilizan, se suman los consumos

de los diferentes tipos de combustible, la información probablemente se encuentre en bitácoras de operación, registros de control. El contenido de azufre (%) presente se puede obtener de certificados de calidad, de las facturas de cada uno de los combustibles, de los análisis de laboratorio y/o de los balances de materia de los procesos que los elaboran.

Si las especificaciones de la cantidad de azufre de un tipo de combustible son diferentes, entonces se debe reportar como otro tipo (por ejemplo habría 2 tipos de diesel, cada uno con diferentes porcentajes de azufre). Vea la “Metodología 2.1.1 para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes”, ubicado en las metodologías y algoritmos de la tabla 2.1.1.

Se sugiere utilizar bitácora como mostrada en el siguiente recuadro, de ser posible, en una hoja de cálculo para hacer éstos automáticamente y para llevar un registro de la información con la que se obtendrá el consumo de combustible anual, útil para reportar la tabla 2.1.1

Recuadro 4. Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles por equipo mediante medición directa

ID del Equipo de combustión	Combustible	Fuente de información (lectura de medidor, bitácora)	Consumos mensuales												Unidades	Consumo Anual (Σ consumos mensuales)
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Total																

Para reportar lo pedido en tabla 1.4.1 se hace la sumatoria por tipo de combustible. ⚠ ¡Cuidado con las unidades!, se sugiere que se realicen previamente las conversiones necesarias para homologar a la misma, todos los consumos para cada combustible. El siguiente recuadro muestra una bitácora sugerida para tal fin.

Recuadro 5 Bitácora (sugerida) para la recopilación de información de consumo de combustibles totales mediante medición directa

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
GN		m3
LP		m3
Diesel		L
Combustóleo		L
Etc.		L

Este algoritmo también sirve para generar la información requerida para la tabla 2.1.1 en ella se cargan los consumos particulares anuales (sumatoria de los consumos mensuales) de cada equipo.

Algoritmo 1.4.1-2. Consumos de combustible a partir de compras y facturación

En una planta o sitio, si los registros de compra y operación de la planta, permiten saber cuánto combustible se "compró" y fue consumido en un período de tiempo fácilmente identificable, se suman las cantidades por tipo de combustible.

Haciendo un balance de materia simple, apoyándose en los registros correspondientes y en la medida de inventario al inicio y fin de año de reporte podrá obtener los consumos anuales.

Esta metodología podrá aplicarse también para la tabla 2.1.1, si se pueden vincular claramente los volúmenes de combustible comprado o adquirido, a los equipos que la consumen.

Ejemplo 1.4.1-2. Estimación de consumos de combustible a partir de compras y facturación

Supóngase que una empresa del sector utiliza gas natural ha recopilado la siguiente información a partir de sus inventarios de combustible al inicio y final de año.

Registro	Tipo de combustible	Cantidad (m3, kg, ton)	Unidades
Inicio de año	GN	38,234.00	m3
23-Feb	GN	812,334.00	m3
05-May	GN	924,534.00	m3
06-Jun	GN	910,533.00	m3
18-Sep	GN	823,894.00	m3
10-Oct	GN	873,336.00	m3
20-Dic	GN	1,256,034.00	m3
Fin de año	GN	689,967.00	m3
Balance	GN	6,252,398.00	m3

Figura 42. Imagen de la hoja de cálculo y bitácora sugerida para la recopilación de Información por una empresa sobre inventarios de combustible del año a reportar

Al final, haciendo un balance se obtiene el consumo de gas natural; esto es a partir de la cantidad de combustible al final del año de reporte, menos la cantidad al inicio de éste, más la suma de los registros de autoconsumos (si es que existen para el tipo de combustible utilizado), indicadas aquí por la fecha para efectos del ejemplo.

En este escenario no se puede llenar la tabla 2.1.1, donde se ejemplifican varias metodologías que pueden servir para tal fin.

Algoritmo 1.4.1-3. Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Cuándo no se cuenta con la cantidad total de combustible utilizado por cada equipo o etapa del proceso en el periodo de reporte, ni con la cantidad total de cada tipo de combustible usado, se puede estimar con el cálculo correspondiente de la energía consumida y el poder calorífico de cada combustible. Para lograrlo se necesita tener claro qué combustibles se utilizaron en cada equipo, la capacidad de operación de cada uno de ellos (capacidad de generar energía por unidad de tiempo), el poder calorífico de cada tipo de combustible (energía térmica que es capaz de liberar por unidad de masa o volumen) y el tiempo de operación correspondiente. Dada la relación entre la información requerida en las tablas 1.4.1 y 2.1.1, el siguiente algoritmo y ejemplo sirve para ambas.

1. Para el caso de realizar el cálculo para la tabla 1.4.1 y 2.1.1 es necesario conseguir o tener a la mano la información que se solicita de cada equipo, si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora en una hoja de cálculo que contenga los mismos campos que se muestran en la tabla 2.1.1 del software de la COA como son: clave del equipo, punto de generación, tiempo de operación (h/año), tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, unidades de las capacidades, tipo de quemador y tipo de combustible.

2. Se multiplica capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía generada por cada equipo.

   Si un equipo utiliza 2 o más tipos de combustible, se debe de tener claro con qué capacidad de operación trabaja con cada combustible y el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente.

   Por ejemplo, el tiempo que opera con el combustible A puede ser diferente al que use con el combustible B, la capacidad de diseño y de operación con uno u otro puede ser también diferente.

   Si el equipo utiliza dos o más combustibles al mismo tiempo, hay que tener claro la capacidad de operación teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación de cada tipo de quemador, para considerarlo al momento realizar los cálculos para la estimación de consumos de combustibles teóricos, además se reportará tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

3. Se divide la energía generada (por tipo de combustible) entre el poder calorífico de cada combustible utilizado en el equipo, obtenido de algún certificado u otra fuente fiable; para obtener el consumo de éste en unidades de volumen o masa por año. Hasta aquí es suficiente para lo que se pide en la tabla 2.1.1 en lo que corresponde a consumos por equipo.

   Sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se reportará, tantas

veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente para cada caso.

4. Se suman los consumos de combustible de cada equipo, agrupándolos por tipo de combustible (se suman todos los equipos que consuman el mismo tipo de gas natural, carbón etc.), el resultado es lo que se carga en la tabla 1.4.1.

5. Repetir este algoritmo por cada tipo de combustible utilizado en el establecimiento

Ejemplo 1.4.1-3 Estimación indirecta por energía consumida teórica y poder calorífico

Supóngase que una cierta empresa del sector utiliza equipos de combustión en su proceso. En la siguiente figura se muestra un fragmento de una hoja de cálculo utilizada para almacenar la información y hacer los cálculos a reportar.

Clave de equipo	Punto de generación	Tiempo de operación (h/año)	Tipo de emisión	Capacidad de diseño del equipo (W)	Capacidad de operación (W)	Tipo de quemador	Tipo de combustible	Energia (GJ) teórica cosumida	PCB GJ/unidad	Consumo teórico de combustible
029 (Calentador)	2.32	8,000	C	1,162,639	1,058,001	330 Cañon	Gas Natural (m3)	30,470.44	0.03664766	831,443.08
029 (Calentador)	2.44	7,550	C	2,906,597	2,761,267	330 Cañon	Gas Natural (m3)	75,051.25	0.03664766	2,047,913.98
029 (Calentador)	2.14	8,200	C	2,092,750	2,071,823	332 C. Abierto	Diesel (m3)	61,160.20	34.10725254	1,793.17
028 (Caldera)	5.12	8,132	C	871,979	837,100	332 C. Abierto	Gas LP (m3)	24,506.27	3.73400000	6,563.01
028 (Caldera)	6.11	7,300	C	209,275	194,626	332 C. Abierto	Gas Natural (m3)	5,114.76	0.03664766	139,565.94

Figura 43. Fragmento de la hoja de cálculo utilizada para hacer el cálculo del consumo de combustibles para la tabla 1.4.1 y la 2.1.1, ésta se editó para hacer visibles los números.

El cálculo de energía utilizada se hizo considerando las conversiones propias de unidades, para este caso, un watt es un Joule por segundo, una hora son 3600 segundos, un giga Joule (GJ) son mil millones de joules ($1x10^9$), de forma general la conversión se hizo así:

$$\text{Watt} = \frac{\text{J}}{\text{s}}, (\text{Potencia en } \frac{\text{J}}{\text{s}} * \frac{3600\text{s}}{\text{hora}} * \frac{\text{Horas de Op}}{\text{año}}) / 1\text{x}10^9 = \text{energía en GJ/año}$$

La información de los combustibles fue tomada del (IPCC, 2003) y la hoja de cálculo usada marca las unidades en las que está el cálculo realizado de forma automática por la misma.

Para el caso de combustibles propios (“gas de síntesis”, “gas de coque” por ejemplo) en la industria química, se puede usar la información que se tenga sobre ellos en particular (poder calorífico y factores de emisión de contaminantes) si es que son mejores que los encontrados en la literatura, incluso se alienta a que se publiquen de ser viable (previo aviso a la autoridad para que ésta determine si procede algún trámite en la materia).

Para obtener la masa (o volumen) del combustible usado, se divide la energía obtenida entre el poder calorífico por unidad indicada en la selección del combustible (m^3, ft^3, kg, ton etc.):

$$\frac{\frac{GJ}{año}}{\frac{GJ}{unidad}} = \frac{unidad}{año}$$

La información a reportar en la tabla 1.4.1 se infiere directamente de la figura anterior (de la hoja de cálculo), se consumieron 3,018,923m^3 de gas natural en dos calentadores y una caldera más 1,793.17m^3 de diesel y 6,563.01m^3 de gas LP. Adicionalmente se ingresa él % de azufre de cada combustible, el dato se copia de la fuente (certificados de calidad por ejemplo).

Para el caso de instalaciones de la industria química (IQ) los calentadores y calderas son equipos que con frecuencia se a utilizan y además se deben reportar en esta sección.

La información de esta tabla debe de ser congruente con la ingresada en la 2.1.1 y como se puede ver, este ejemplo aplica también para dicha tabla, la diferencia fundamental es que en la 1.4.1 se reporta el total de cada tipo de combustible y en la 2.1.1 se detalla por equipos y se vincula al diagrama de operación y funcionamiento (apartado 1.1).

Tabla 1.4.2 Consumo anual de energía eléctrica

Para esta tabla es necesario revisar los documentos que contengan la información, (recibos de energía eléctrica), si es necesario, hacer sumas (cuidar las unidades) y hacer la captura.

Para el caso de las empresas que generen energía eléctrica a partir de otras fuentes que no sean combustibles fósiles, como por ejemplo a partir de desechos o sistemas de recuperación de energía, entonces se debe especificar en el apartado de "observaciones".

La recopilación de información se puede hacer mediante una hoja de cálculo a manera de bitácora de registro de consumos de energía eléctrica, para obtener el dato de consumo anual que debe reportar en la COA.

Recuadro 6. Campos de la hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de consumos de energía eléctrica

Mes	Factura	Consumo*
Enero		
Febrero		
Marzo		
Abril		
Mayo		
Junio		
Julio		

Agosto		
Septiembre		
Octubre		
Noviembre		
Diciembre		
Total		

* Kiliwatt/hora, Watt/hora, Megawatt/hora

REGISTRO DE EMISIONES DE CONTAMINANTES A LA ATMÓSFERA

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

Para la elaboración de esta sección es conveniente haber calculado y obtenido con anterioridad los datos siguientes:

- Consumo de combustible en los equipos de combustión,
- Número de chimeneas y ductos de salida que tiene la empresa y establecer sus características (diámetro y altura, entre otros),
- Identificar la normatividad aplicable a los equipos y actividades del establecimiento generadores de emisiones a la atmósfera,
- Identificar los contaminantes atmosféricos emitidos y los normados, según los equipos y actividades,
- Identificar los equipos de control de emisiones, instalados en la planta.

El siguiente recuadro presenta un resumen de la información requerida, sus fuentes, los errores más comunes y los medios disponibles para eliminarlos:

Recuadro D. Información para reportar la Sección II de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Tabla 2.1.1 Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes	
Información que se solicita: clave del equipo o maquinaria, punto de generación, tiempo de operación, tipo de emisión, capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo, equipo de combustión y/o actividad que genera emisiones a la atmósfera, tipo de quemador y consumos de combustibles por equipo	
Documentos de soporte y referencias: DFPs, DTIs, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan emisiones a la atmósfera, manual de diseño del equipo u hojas técnicas de los equipos, documentos con información de características de los equipos.	
• Incongruencia en el tipo de combustibles reportados • Incongruencia entre el consumo anual de combustible vs los consumos parciales por equipo, ⚠ La información de las tablas 1.4.1 y 2.1.1 debe ser congruente o aclararse porque no en el apartado de "observaciones". • Se reporta el consumo anual de uno o más combustibles sin definir en qué equipos se consumen • Se reporta un consumo global de combustible pero esta cantidad es reportada como consumo de cada equipo. • No se reporta ningún combustible en la tabla 1.4.1 sin embargo sí en la 2.1.1. • Incongruencias sobre los datos de capacidad, horas de operación y tipo de combustible usado, ⚠ La estimación del consumo energético para cada uno de los equipos, deberá considerar la capacidad	**Algoritmo 2.1.1** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Recuadro 7** Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica **Metodología 2.1.1** para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes **Figura 39** Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible **Ejemplo 2.1-1** Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo **Figura 40** Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
de operación del equipo y el tiempo de operación. • Se reporta la capacidad del lo(s) equipo(s) de combustión y horas de operación pero omiten el consumo de combustible • En el diagrama de flujo se indica que hay consumo de combustible pero no se ve reflejado en esta.	
Tabla 2.1.2 Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas en la tabla 2.1.1	
Información que se solicita: ducto o chimenea, punto de emisión, punto(s) de generación relacionados, alturas, diámetro interior o diámetro equivalente, velocidad de flujo de gases, presión de gases, fracción seca, gasto volumétrico, temperatura de gases de salida	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera	
• Omisión o valor "cero" de alguno de los parámetros como: diámetro, velocidad, gasto volumétrico o temperatura • El Gasto volumétrico no es congruente debido a consideraciones erróneas en las magnitudes de velocidad, diámetro y conversiones • Elección incorrecta u omisión de los puntos de generación relacionados con los puntos de emisión • Considerar erróneamente las unidades fijas establecidas en la COA	**Figura 41** Características de la chimenea. **Recuadro 9** Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA **Figura 42** Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas
Tabla 2.2 Contaminantes atmosféricos normados	
Información que se solicita: punto de emisión, equipo o actividad sujeto a norma aplicable, parámetros normados, valor máximo permisible, monitoreos, sistema o equipo de control	
Documentos de soporte y referencias: NOM-043-SEMARNAT-1993 Emisiones a la atmósfera de partículas de fuentes fijas. NOM-085-SEMARNAT-2011 Contaminación atmosférica, niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición, NOM-098-SEMARNAT-2002 Emisiones a la atmósfera de la incineracion de residuos. Licencia de Funcionamiento o Licencia Ambiental Única, manual de diseño u hojas técnicas de los equipos de control, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos de control.	
• Asignación incorrecta de unidades de acuerdo a lo establecido en la NOM • Omisión de los monitoreos realizados, reportando solo los promedios • Cálculo erróneo de los promedios de los datos de monitoreo • Error en el reporte de monitoreo de años anteriores • Los equipos de control se consideran sujetos a norma (no es correcto!) • Omisión del reporte de parámetros normados • No se reportan todos los equipos sujetos a evaluación • Omisión de los equipos que no fueron monitoreados por realizar monitoreos representativos de algunos equipos • Omisión de parámetros específicos	**Algoritmo 2.2** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. **Ejemplo 2.2-1** Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados. Actividad productiva con una norma específica **Algoritmo 2.2-1** Cálculo del promedio de mediciones directas **Recuadro 13** Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos. **Ejemplo 2.2-2** Cálculo del promedio de mediciones directas **Figura 43** Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera **Figura 44** Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera.

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
condicionados a través de la LAU • Inconsistencia entre el contaminante y el equipo de control reportado. • No se cumple la frecuencia de monitoreo establecida en la norma aplicable	
Tabla 2.3 Emisiones anuales	
Información que se solicita: contaminante, punto de emisión, emisión anual y método de estimación	
Documentos de soporte y referencias: Estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera, datos históricos, condiciones de operación e información de corrientes de proceso, compilado de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010a), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes, Australia (NPI, 2010), factores de emisión del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, 2003), (IPCC, 2006) para los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo de Gases de Efecto Invernadero del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD) (GHGI, 2010). Documentos de referencias de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF”.	
• La magnitud de la emisión reportada no corresponde con el consumo de combustible, ya sea determinada por el uso de factores u otros métodos utilizados por el establecimiento • No se reportan los contaminantes que son inherentes al tipo de combustible y/o a la normatividad aplicable • Selección errónea de unidades • Selección incorrecta de los puntos de emisión • Selección incorrecta del factor de emisión utilizado para la estimación de emisiones anuales • Las emisiones de los contaminantes normados no se determinan a partir de los datos de concentración obtenidos por medición directa. • Se omiten las emisiones generadas por los equipos presentes en el esquema de monitoreos representativos.	**Metodología 2.3** general para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Algoritmo 2.3-1** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Ejemplo 2.3-1** Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa **Algoritmo 2.3-2** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión **Ejemplo 2.3-2** Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas) **Ejemplo 2.3-3a** Uso de factores de emisión para el cálculo de emisiones de COVs de una operación de recuperación de solventes **Algoritmo 2.3.3** Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos **Ejemplo 2.3-4a y 2.3-4b** Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos **Algoritmo 2.3-4** Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales **Ejemplo 2.3-3b** Uso de un balance de materiales de la operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar **Ejemplo 2.3-5a** Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-5b** Estimación de emisiones por especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido) **Ejemplo 2.3-3c** Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados **Ejemplo 2.3-6** Cálculo de emisiones de un solvente

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	mediante la estimación del coeficiente de transferencia de materia

Metodologías y memorias de cálculo

Tabla 2.1.1 Características de la maquinaria, equipo o actividad que genera contaminantes

En esta tabla se reporta información muy relacionada con el apartado 1.4.1, por lo que la forma de obtenerla es parecida (y además debe de ser congruente con esta última); a continuación se presentan diversas metodologías que pueden ser de utilidad para diferentes casos.

Una vez que se tiene a la mano la información que se solicita de cada equipo como la clave del equipo o actividad, punto de generación (el cual debe estar relacionado con el diagrama de funcionamiento de la COA.), tiempo de operación (h/año), tipo de emisión (conducida, fugitiva, a cielo abierto), capacidad de diseño del equipo, capacidad de operación del equipo (igual o menor a la de diseño), unidad (CC, MJ/hora etc.), tipo de quemador (frontal, atmosférico, tangencial etc.) y el tipo de combustible usado, se puede proceder al cálculo del consumo de combustible por equipo.

Nota: Si un equipo utiliza 2 combustibles, se puede reportar como “2” equipos, teniendo en cuenta el tiempo de operación y la potencia térmica (cuanto calor genera por unidad de tiempo a partir de qué combustible, ver metodología 2.1.1 más adelante).

Medición directa del consumo de combustible

Igual que la presentada para la tabla 1.4.1 si es posible medir directamente cuanto combustible gasto cada equipo, el dato se ingresa en esta tabla.

Compras de combustibles

Igual que la que se vio para la tabla 1.4.1 siempre y cuando sea posible.

Estimación indirecta por energía consumida teórica

Ver las metodologías de estimación para la tabla 1.4.1.

Algoritmo 2.1.1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo

En el supuesto de que se obtenga la información del total de combustibles utilizados en el año pero no se cuente con la información de la capacidad calorífica de éstos, entonces a partir del cálculo de la energía teórica consumida total y las correspondientes fracciones de ésta por equipo, se puede asignar un consumo a cada uno de éstos, el algoritmo es parecido al de la metodología anterior.

1. Obtener consumo total por tipo de combustible (gas natural, diesel, carbón etc.), este dato debe de ser igual con el reportado en la tabla 1.4.1.

Si la complejidad y/o abundancia de información lo amerita, se sugiere construir una bitácora que contenga los mismos campos que la misma mostrada en el software de la COA como la mostrada a continuación.

Recuadro 7. Bitácora (sugerida) para la estimación de consumo de combustibles mediante el cálculo de la energía consumida teórica

							Equipo de combustión			
Clave del equipo maquinaria o actividad	**Punto de generación**	**Tiempo de operación (h/año)**	**Tipo de emisión**	**Capacidad de diseño**	**Capacidad de Operación**	**Unidad**	**Tipo quemador**	**Consumo Combustible**	**Tipo Combustible**	**Unidad**

2. Se multiplica la capacidad de operación (potencia de generación de energía térmica real) por el tiempo de operación, para obtener la energía teórica utilizada por cada equipo.

   Si un equipo utiliza dos o más tipos de combustibles, (opera con uno a la vez o varios al mismo tiempo) se debe de tener claro cuál es la capacidad operación, teórica, real, tipo de quemador y tiempo de operación para cada combustible, el mismo equipo se reportará tantas veces como combustibles utilice, solo cambiando la información pertinente (ver nota del paso 6 de este algoritmo más adelante).

3. Se suma la energía teórica de cada equipo, para obtener el total teórico de energía consumida.

4. La energía utilizada por equipo se divide entre el total teórico, obteniéndose una fracción (número entre cero y uno), que corresponde al consumo proporcional del tipo de combustible que se está analizando (gas natural, gas LP, carbón etc.)

5. Se multiplica cada fracción de consumo energético por el total del consumo de combustible en cuestión, mismo que debe estar reportado en la tabla 1.4.1, los resultados son los que se ingresan a la COA.

6. Este algoritmo se repite para cada tipo de combustible, como ya se mencionó,

sí un equipo consume más de un tipo de combustible, se realizará el cálculo correspondiente para cada combustible y se reportará, tantas veces como tipos de combustible haya usado, con la información pertinente.

Metodología 2.1.1. para reportar adecuadamente un equipo que utiliza dos o más combustibles diferentes

Para aquellos equipos que consumen más de 1 combustible se recomienda indicar este equipo desde el diagrama de funcionamiento a través de un bloque y por cada combustible utilizado generar un bloque adicional, tomando como referencia para su identificación el mismo número que se generó para indicar al equipo, seguido por un número adicional consecutivo iniciando por el número 1 para el primer combustible utilizado, el número 2 para el segundo combustible utilizado, y así sucesivamente; de tal manera que en esta tabla (la 2.1.1) quedarán indicadas las características de operación del equipo conforme a cada tipo de combustible utilizado, de acuerdo a la siguiente figura:

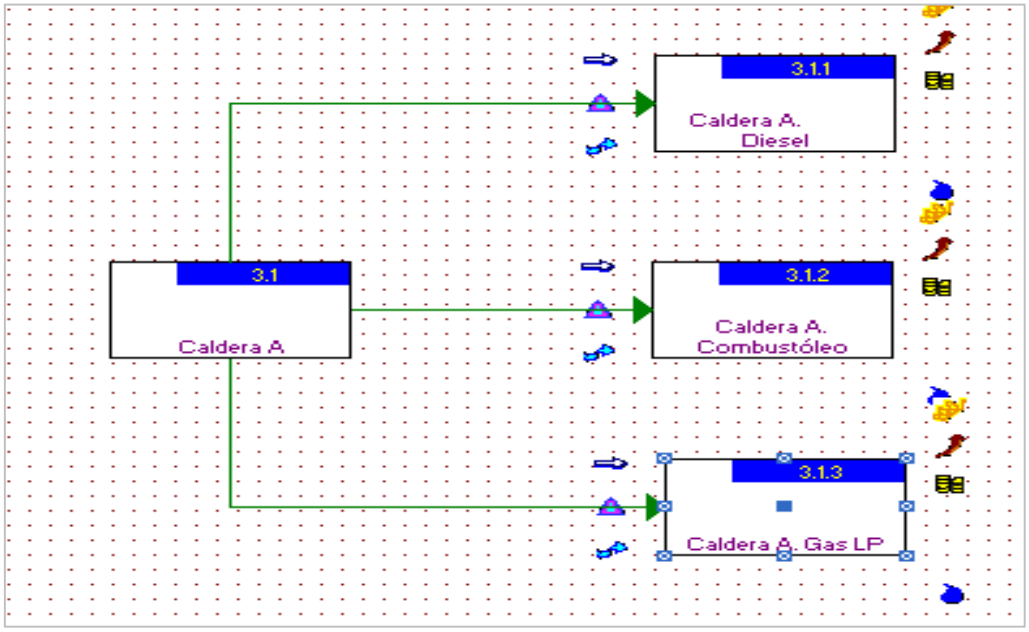


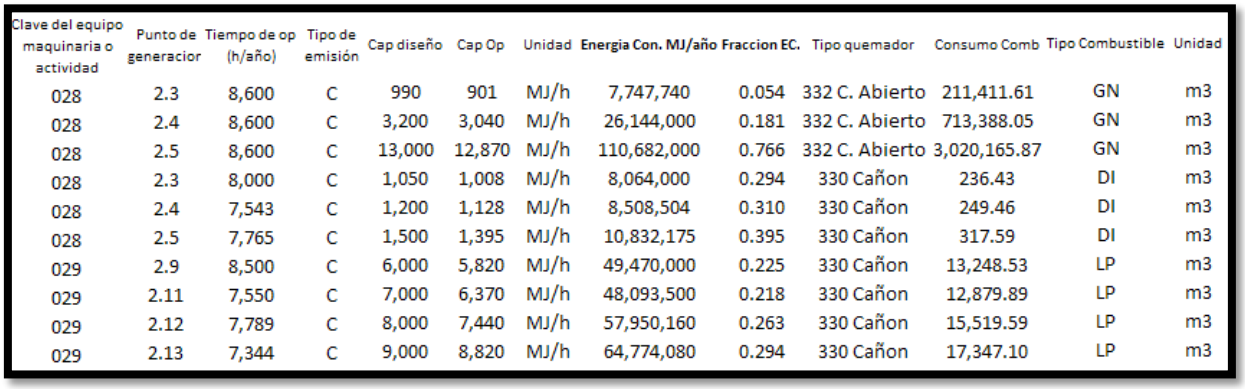
Figura 44. Diagrama de ejemplo de reporte de un equipo que utiliza más de un tipo de combustible

El bloque general es el 3.1, mientras que los bloques 3.1.1, 3.1.2 y 3.13 son los insertados para subsanar la pequeña deficiencia del software y permitir capturar la información de equipos con estas características.

Ejemplo 2.1-1. Cálculo de la energía teórica consumida total y fracciones de consumo energético por equipo

Supóngase que una cierta empresa del sector químico utiliza equipos de combustión en su proceso para este ejemplo. La siguiente figura muestra una hoja de cálculo que se usó como apoyo para llenar la tabla 2.1.1 de la COA haciendo la estimación con el

algoritmo descrito, en ella está la información colectada junto con los cálculos realizados.



Clave del equipo maquinaria o actividad	Punto de generacior	Tiempo de op (h/año)	Tipo de emisión	Cap diseño	Cap Op	Unidad	Energia Con. MJ/año	Fraccion EC.	Tipo quemador	Consumo Comb	Tipo Combustible	Unidad
028	2.3	8,600	C	990	901	MJ/h	7,747,740	0.054	332 C. Abierto	211,411.61	GN	m3
028	2.4	8,600	C	3,200	3,040	MJ/h	26,144,000	0.181	332 C. Abierto	713,388.05	GN	m3
028	2.5	8,600	C	13,000	12,870	MJ/h	110,682,000	0.766	332 C. Abierto	3,020,165.87	GN	m3
028	2.3	8,000	C	1,050	1,008	MJ/h	8,064,000	0.294	330 Cañon	236.43	DI	m3
028	2.4	7,543	C	1,200	1,128	MJ/h	8,508,504	0.310	330 Cañon	249.46	DI	m3
028	2.5	7,765	C	1,500	1,395	MJ/h	10,832,175	0.395	330 Cañon	317.59	DI	m3
029	2.9	8,500	C	6,000	5,820	MJ/h	49,470,000	0.225	330 Cañon	13,248.53	LP	m3
029	2.11	7,550	C	7,000	6,370	MJ/h	48,093,500	0.218	330 Cañon	12,879.89	LP	m3
029	2.12	7,789	C	8,000	7,440	MJ/h	57,950,160	0.263	330 Cañon	15,519.59	LP	m3
029	2.13	7,344	C	9,000	8,820	MJ/h	64,774,080	0.294	330 Cañon	17,347.10	LP	m3

Figura 45. Imagen de la hoja de cálculo usada para hacer la estimación del consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

La energía consumida es el producto de multiplicar el tiempo de operación (horas por año) por la capacidad de operación, es decir la capacidad real que tiene el equipo, misma que frecuentemente es menor a la de diseño:

$$\text{Capacidad de operación } \frac{\text{MJ}}{\text{h}} * \frac{\text{horas de op}}{\text{año}} = \text{Energía Consumida } \frac{\text{MJ}}{\text{año}}$$

Para calcular la fracción de energía consumida, se hizo la suma por tipo de combustible, a partir de la capacidad de operación o energía consumida real de cada equipo, obteniendo el total de energía consumida, para el caso del gas natural (GN) se sumó 7,747,740 MJ/año más 26,144,000MJ/h más 110,682,000MJ/año, dando un total de 144,573,740 MJ/año provenientes del consumo de este combustible, se hizo lo mismo para los otros de forma automática en la hoja de cálculo.

Luego se hizo la división de la energía consumida por año en cada equipo entre el total de energía consumida, para el mismo caso del gas natural se dividió 7,747,740, 26,144,000 y 110,682,000 entre 144,573,740 MJ/año, para obtener las fracciones 0.054, 0.181 y 0.766 (redondeado a 3 cifras decimales) respectivamente, se hizo lo mismo con los otros combustibles.

Ahora, con las fracciones calculadas y la información de los totales de consumo de combustibles (que deben ser los congruentes con los capturados en la tabla 1.4.1 de la COA), mostrados a continuación.

Recuadro 8. Resultados del cálculo del consumo de combustible estimando el consumo de combustibles mediante el consumo teórico total de energía y las correspondientes fracciones (de consumo) de cada equipo de combustión

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
Gas natural	3,944,965.54	m^3

Tipo de combustible	Consumo anual	unidad
Diesel	803.49	m^3
Gas licuado de petróleo (LP)	58,995.11	m^3

Nota: Las cantidades de cada combustible, son congruentes con los poderes caloríficos brutos obtenidos del (IPCC, 2003) para el gas natural se tiene un PCB de 0.037GJ/ton, para el diesel es de 34.107GJ/m^3 y el gas LP es de 3.734GJ/m^3.

Se calcula cuánto combustible de cada tipo se utilizó en cada equipo al multiplicar el total de cada tipo de combustible por la correspondiente fracción para el equipo en cuestión, nuevamente, para el caso del gas natural, hay 3 equipos que lo consumieron, el cálculo consiste en multiplicar 0.054, 0.181 y 0.766 por el total del consumido en la instalación (3,944,965.54m^3), dando 211,411.61, 713,388.05 y 3,020,165.97m^3 consumidos respectivamente, se sigue el mismo procedimiento con los otros combustibles y equipos.

Tabla 2.1.2 Características de las chimeneas y ductos de descarga de las emisiones conducidas

Esta tabla requiere de información sobre las chimeneas y ductos que conducen las emisiones generadas en el proceso productivo, en este caso, en las instalaciones de la industria química, la metodología a seguir es conseguir la información adecuada y capturarla.

Algunos de los documentos de donde se puede extraer la información son los estudios de muestreo de contaminantes, mismos que muchas veces traen información resumida explícitamente para llenar esta tabla de la COA, en la siguiente figura se muestra un ejemplo.

Informe de emisiones a la Atmósfera, detalle de las chimeneas

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS PARA COA PUNTO 2,1,2

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	UNIDADES	RESULTADO
		Caldera No 2
Diametro interior	(m)	0,60
Velocidad de flujo de gases [1]	(m/s)	14,12
Gasto Volumétrico [1]	(m3/min)	114,49
Temperatura de gases de salida [1]	(°C)	208

Figura 46. Características de la chimenea. Apartado de las características y condiciones de una chimenea, obtenidas de un estudio de emisiones a la atmósfera, solicitado por una empresa, en el cual se observa que se pidió al laboratorio, detallar información requerida por la tabla 2.1.2 de la COA.

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en el siguiente recuadro.

Recuadro 9. Detalle de la forma y unidades que se piden para reportar las características de las chimeneas en el software de la COA

Ducto o chimenea	Punto de emisión	Puntos de generación relacionados	Altura 1 (m)	Altura 2 (m)	Diámetro interior o equivalente (m)	Velocidad de flujo de gases (m/s)	Presión (mmHg)	Frac seca (%)	Gasto volumétrico (m3/min)	Temperatura de gases de salida (°C)

Para reportar las alturas 1 y 2 de la chimenea (en metros), considere, que la altura 1 es la altura en metros de la chimenea o ducto de emisión medida a partir del nivel de piso y la altura 2 es la altura de la chimenea o ducto de emisión medida después de la última perturbación a la salida de la pluma de gases, tal como se muestra en la siguiente figura:

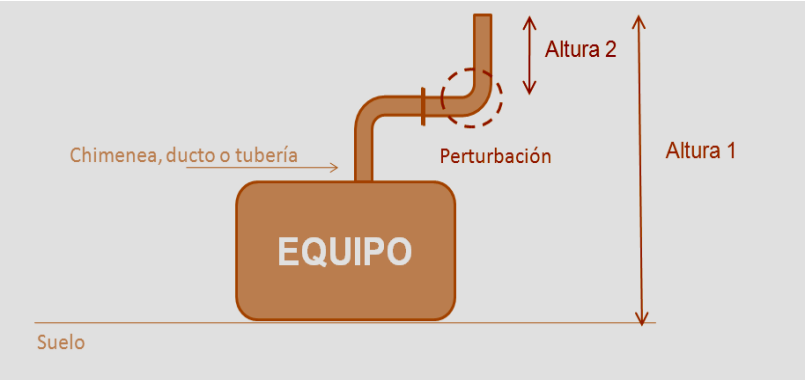


Figura 47. Esquematización de la altura 1 y altura 2 pedidas

Para mayores detalles con respecto a las especificaciones que deben guardar las chimeneas, consultar las normas técnicas NMX-AA-009-1993-SCFI y NMX-AA-023-1986.

Esta información está vinculada al diagrama de operación y funcionamiento de la COA (apartado 1.1). Cada chimenea puede indicarse con un bloque y debe estar relacionada con otros bloques que describen a una o varias actividades del proceso o servicios auxiliares que generan emisiones, siempre y cuando éstas sean conducidas a través de la chimenea referida.

Tabla 2.2 Contaminantes Atmosféricos Normados

Esta tabla pide información sobre los contaminantes emitidos o descargados a la atmósfera que son solicitados por normas (parámetros normados), para llenarla se

necesita tanto de recopilar información propia de dichos parámetros normados como llevar a cabo cálculos muy sencillos (promedio de mediciones), pedidos por las mismas normas.

A continuación se presenta una metodología sugerida para recopilar la información de los parámetros normados y otra para hacer el cálculo del promedio de las mediciones solicitadas por las diferentes normas, todo esto para poder llenar apropiadamente esta tabla.

Algoritmo 2.2. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados

1. Se identifican qué etapas y/o equipos de proceso generan emisiones a la atmosfera, para esto, la información recopilada para hacer el diagrama de operación y funcionamiento de la COA es útil.

2. Se buscan las normas que aplican a la actividad en sí, como referencia para el sector se conoce la siguiente serie de normas en materia ambiental.

    - Para los equipos de combustión en donde los gases de combustión provengan solo de los combustibles, como calentadores, calderas etc., aplica la NOM-085-SEMARNAT-2011, no existe otra norma específica para este tipo de equipos.
    - Para la emisión de partículas sólidas, provenientes de fuentes fijas se utiliza la NOM-043-SEMARNAT-1993 para la emisión de partículas en fuentes fijas
    - La NOM-098-SEMARNAT-2002 para la incineración de residuos

3. Con la información del proceso y de las normas que le aplican, se determina qué contaminantes están específicamente regulados en las normas. El punto de emisión, que es una referencia al número de bloque del diagrama de operación y funcionamiento del apartado 1.1 y el método de estimación (medición directa o estimación indirecta).

    Cuando no aplica una norma para los contaminantes emitidos, su emisión puede ser estimada por factores de emisión, uso de datos históricos, balance de materiales, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos entre otros.

4. Para los parámetros normados se extrae de las normas el nivel máximo permisible (límite legal de la emisión), la frecuencia mínima de monitoreo y el método de evaluación (la forma en que un laboratorio debe de hacer la estimación), el método analítico puede estar detallado en otro documento, mismo que el laboratorio o empresa encargada de hacerlo debe de seguir.

⚠ Los laboratorios deben de estar acreditados por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

Ejemplo 2.2-1. Identificación de normatividad aplicable, parámetros normados y no normados

Supóngase que se tiene una instalación que trata RPs, ubicada en la zona metropolitana del valle de México, con la obligación de reportar la COA. Partiendo de la información de proceso, se detalla el siguiente recuadro de operaciones y equipos, misma que debe de ser congruente con el apartado 1.1 de la COA.

Recuadro 10. Listado de etapas, operaciones o equipos presentes en el proceso que son fuentes de emisión de contaminantes normados

Etapa de proceso (equipo o actividad)	# Bloque	Capacidad	Unidades	Combustible
Caldera	2.3	0.630	GJ/h	GN
Calentador 1	2.4	10.5	GJ/h	Diesel
Incinerador 1	2.5	12,500	MJ/h	GN (quemadores)
Incinerador 2	2.6	10,000	MJ/h	GN (quemadores)
Incinerador 3	2.7	8,500	MJ/h	GN (quemadores)
Incinerador 4	2.8	5,000	MJ/h	GN (quemadores)

Nota: Los equipos de control de emisiones no generan contaminantes (al menos no al mismo medio que las emisiones que controlan), éstos son parte de algún otro equipo en dónde propiamente se producen (punto de generación); por ello, el equipo de control de emisiones muchas veces representa sólo el punto de emisión, que se reporta como tal en la sección II de la COA.
Nota 2: Los equipos mostrados en este ejemplo son solo aquellos que estarían sujetos a las NOMs existentes y son parte de una instalación mayor con otros procesos y unidades que no se detallan aquí para poder explicar la selección de normas más claramente.

Para identificar las normas aplicables se analiza la información obtenida en el paso anterior, éste es como sigue:

- La caldera y el calentador son regulados por la NOM-085-SEMARNAT-2011 (publicada en el DOF el 2 de febrero del 2012) ya que son equipos de calentamiento indirecto. En ellos, los gases de combustión se generan a partir del combustible usado y no tocan a la corriente que calientan, sino que lo hacen a través de un material que sirve de barrera entre ambos (como el acero de un tubo).
- Los incineradores de RPs son regulados por la NOM-098-SEMARNAT-2002, no se les considera en la NOM-085-SEMARNAT-2011 puesto que los gases de combustión provienen de los RPs y del combustible de los quemadores cuyo aporte es mínimo en proporción.

Para determinar cuáles de las emisiones de contaminantes son parámetros normados se busca en el contenido de las normas, poniendo cuidado en aquellas bases que determinan bajo qué condiciones se aplicará la norma, el recuadro siguiente muestra la información obtenida.

Recuadro 11. Relación de los puntos de generación de contaminantes, los contaminantes generados, las normas aplicables y las bases para la aplicación del nivel máximo permisible en cada caso

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Norma	Bases para la aplicación del nivel máximo permisible
2.3	Caldera de 0.63GJ/h que usa gas natural	CO	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 0.53 y 5.3GJ/h, combustible gaseoso, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible)
2.4	Calentador de 10.5GJ/h de diesel	Partículas	NOM-085-SEMARNAT-2011	Equipo de combustión entre 5.3 y 42.4GJ/h, combustible líquido, instalación ubicada en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México
		SO_2		
		NOx		
		CO		
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Ninguna	Es un requerimiento de la COA que el establecimiento reporte todos los contaminantes generados (hasta donde sea posible)
2.5 a 2.8	Incineradores	CO	NOM-098-SEMARNAT 2002	Todo tipo de instalaciones de incineración de RPs excepto en períodos de arranque o paros de equipo
		HCl		
		NOx		
		SO2		
		Partículas		
		As, Se, Co, Ni, Mn, Sn		
		Cd		
		Pb, Cr total, Cu y Zn		
		Hg		
		Dioxinas y Furanos EQT		
		Otros:	Ninguno	

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.
Nota 2: Los contaminantes emitidos por el proceso que no están normados, se deben de estimar por otros medios como balance de materiales, factores de emisión, modelos matemáticos etc. (cuando sea posible hacerlo). Haciendo necesario recurrir al conocimiento del proceso y literatura específica para hacer las estimaciones.
Nota 3: Este tipo de inclusiones son producto del análisis que hace la SEMARNAT para dar la licencia y se debe de tomar en cuenta para el cumplimiento de la normatividad ambiental

Para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2, CH_4 etc.), la SEMARNAT pide que se usen los factores de emisión del IPCC, mismos que se resumen en el anexo II de este documento. Para los demás gases de combustión se puede usar otras fuentes como el AP42 secciones I y III. Para la estimación de dioxinas y furanos se sugiere recurrir al "Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos" que están en el **anexo II** de este documento.

Ya que se identificaron los parámetros normados, se extrae la información necesaria de cada uno, como el nivel máximo permisible y la frecuencia mínima de medición. Hay que considerar que algunos límites máximos están en función de la capacidad del equipo, tipo de combustible, la localización geográfica de la instalación, flujo de

gases, tipo de tecnología o proceso productivo, así como si se trata de una instalación existente, modificada o nueva; la información se muestra en los recuadros siguientes.

Recuadro 12. Relación de los puntos de emisión, contaminantes normados, nivel máximo permisible y método de estimación y frecuencia aplicable, según las normas aplicables en cada caso.

Punto de emisión	Equipo	Contaminante o parámetro normado	Nivel máximo permisible	Método de estimación y frecuencia
2.3	Caldera de 0.63GJ/h que usa gas natural	CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química- Anual
		Otros: según el combustible utilizado[1]		Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.4	Calentador de 10.5GJ/h de diesel	Partículas	75 mg/m^3	NMX-AA-010-2001. Anual
		SO_2	550 ppmv	Factores de emisión, análisis en chimenea o análisis químicos del combustible. Anual
		NOx	190 ppmv	NOM-098-SEMARNAT Anexo 2 o Método 7e USEPA. anual
		CO	400 ppmv	NMX-AA-035-1976 o Infrarrojo no dispersivo o celda electro-química- Anual.
		Otros: según el combustible utilizado[1]	Varia	Factores de emisión, cálculos de ingeniería, balance de materia y energía, modelos matemáticos, medición directa etc.
2.5 a 2.8	Incineradores	CO	63mg/m^3	Infrarrojo No Dispersivo y Celda Electroquímica Anexo 1, contínuo
		HCl	15 mg/m^3	NMX-AA-070-1980, trimestral
		NOx	300 mg/m^3	Quimiluminiscencia Anexo 2, semestral
		SO2	80 mg/m^3	NMX-AA-55-1979, semestral
		Partículas	50 mg/m^3	NMX-AA-10-SCFI-2001, semestral
		As, Se, Co, Ni, Mn, Sn	0.7 mg/m^3	Espectrometría de absorción atómica. Anexos 3 y 4, semestral
		Cd	0.07 mg/m^3	Espectrometría de absorción atómica. Anexos 3 y 4, semestral
		Pb, Cr total, Cu y Zn	0.7 mg/m^3	Espectrometría de absorción atómica. Anexos 3 y 4, semestral
		Hg	0.07 mg/m^3	Espectrometría de absorción atómica con vapor frío Anexos 3 y 4, semestral
		Dioxinas y Furanos EQT	0.2 ng/m^3	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas de alta resolución Anexo 5A, anual
		Otros:		Varía

Nota 1: El **anexo III** de este documento contiene información sobre especies presentes en los gases de combustión emitidos por tipo de combustible usado.

Nota 2: Los contaminantes emitidos por el proceso que no están normados, se deben de estimar por otros medios como balance de materiales, factores de emisión, modelos matemáticos etc. (cuando sea posible hacerlo). Haciendo necesario recurrir al conocimiento del proceso y literatura específica para hacer las estimaciones.

Nota 3: Este tipo de inclusiones son producto del análisis que hace la SEMARNAT para dar la licencia y se debe de tomar en cuenta para el cumplimiento de la normatividad ambiental

Algoritmo 2.2-1. Cálculo del promedio de mediciones directas
Éste permite obtener el promedio aritmético común de los datos que se toman de un estudio de laboratorio.

1. Obtener la información del laboratorio o estudio de emisiones de la empresa, para auxiliarse, se sugiere utilizar una bitácora con los mismos campos que la tabla 2.2 de la COA como la que se muestra en el siguiente recuadro.

Recuadro 13 Bitácora sugerida para recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos.

						Monitoreos						Sistema o equipo de control de emisiones		
Punto de emisión	Equipo o actividad sujeto a norma	Norma aplicable	Parámetro normado	Valor max perm	Unidad	1	2	3	4	Valor promedio	Unidad	Clave	Eficiencia %	Método de Cálculo Eficiencia

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) no calcula el promedio es necesario hacerlo, solamente se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, se debe de cuidar que la información corresponda al punto reportado, y que las unidades estén conforme a lo especificado en la norma correspondiente.

Ejemplo 2.2-3. Cálculo del promedio de mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 2.2 se parte de la información de los estudios de emisiones, supóngase que se cuenta con el siguiente análisis de laboratorio (ver figura siguiente) y éste es el adecuado para tomar la información (es un equipo de combustión entre 5,250 a 43,000 MJ/h de capacidad).

Estudio de emisiones a la Atmósfera

INFORME:

A) TABLA RESUMEN DE RESULTADOS

Fecha de evaluación:
Empresa:

PARÁMETRO	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE			RESULTADO		CONCLUSIONES
Caldera No 2						
Óxidos de Nitrógeno.	190	ppm (v)		6,40	ppm (v)	Dentro Norma
	[1]		Emisión	0,08	kg/h	
Monóxido de Carbono	N/A	ppm		0,00	ppm	No aplica
	[2]		Emisión	0,000	kg/h	
Exceso aire	40	%		29,74	%	Dentro Norma

Figura 48. Ejemplo de un estudio de emisiones a la atmósfera.

En éste se miden los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y exceso de aire para una caldera.

La medición de monóxido de carbono se usa para calcular el exceso de aire.

[1] Concentraciones a 760mmHg 25ºC y 5% de O_2
[2] Concentraciones a condiciones de evaluación

Para poder realizar el reporte de esta información, hay que realizar las conversiones de unidades adecuadas, para ajustar las cantidades a la forma solicitada en el reporte de la COA se puede utilizar una hoja de cálculo con los campos mostrados en la siguiente figura.

						Monitoreos						control de emisiones		
Punto de emision	Equipo o act sujeto a norma	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad	Clave	Eficiencia %	Met Cal Ef
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Nox	190	ppmv	8.4	10.6			9.5	ppmv	OC1	80	DI
2.13	029	NOM-085 SEMARNAT 1994	Ex de aire	40	%	29.54	26.44			27.99	%	NA	NA	

Figura 49. Hoja de cálculo, usada como bitácora (sugerida), para la recopilación de información para el reporte del promedio de los monitoreos y cálculo de promedios de emisiones a la atmósfera

Nótese que en la hoja de cálculo se incluyó otra medición (para poder hacer un promedio, la NOM-85 pide como mínimo una) y que el punto de emisión vincula esta tabla de la COA al apartado 1.1 de la misma, la operación es, para el caso de los NOx es (8.4 + 10.6)/2=9.5ppm, se hace lo mismo para el exceso de aire.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de los estudios reales y fue tomado antes de la publicación de la NOM-085 SEMARNAT 2011.

Tabla 2.3 Emisiones anuales

En la presente se reportan tal cual las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto los normados como los no normados, para poder llenar adecuadamente esta parte de la COA se muestran diversas metodologías para realizar los cálculos.

Metodología 2.3. general para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Para el caso de las sustancias que no están catalogadas como RETC se reportan en la tabla correspondiente (2.3 para las emisiones al aire, 3.2.3 para emisiones o transferencias a través de las descargas de agua, generadas de la operación normal etc.), pero para el caso de las sustancias RETC es importante determinar en donde se deben reportar, por lo anterior es necesario tener completa la información y los cálculos (al menos) del % de sustancias RETC, en los insumos, las emisiones a la atmósfera, las transferencias y emisiones líquidas, las transferencias de residuos peligrosos y de sustancias RETC contenidos en ellas (secciones 1.2, 1.3, 2.3, 3.2.3 y 4.1, en congruencia con las secciones 1.1, 2.2 y 3.2.1 para la operación normal). También se deben de considerar los equivalentes (emisiones y/o transferencias al aire, agua, suelo y RPs) de la operación anormal (arranques, paros y/o accidentes), para poder tomarlos en cuenta en los cálculos.

Por otra parte en las tablas 1.2 y 1.3 se reportan los insumos y productos “totales” respectivamente, mientras que en la tabla 5.1, solo se debe reportar la masa de la sustancia RETC contenida en ellos (si es el caso), dicha cantidad, debe estar basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Una situación similar ocurre entre la tabla 4.1 y la 5.2, pues en la tabla 4.1 se reporta la cantidad total de residuo peligroso generado, mientras que en la tabla 5.2 sólo se debe reportar (en transferencias) la cantidad de la sustancia RETC contenida en el residuo, basada en el porcentaje en peso de la sustancia RETC.

Se sugiere ver la metodología 5.2 para tener más claro en donde reportar cada cosa, el resto de las metodologías expuestas para la tabla 2.3, 3.2.3 y 4.1 ayudan a obtener la información con la cual se evaluará en qué tabla se reportan los contaminantes (todas las metodologías expuestas en el presente documento en las diferentes secciones, son complementarias ya que sirven para determinar los totales necesarios para tomar las decisiones).

Para comenzar con el análisis de la información solicitada en la tabla 2.3, donde se reportan las emisiones anuales de contaminantes a la atmósfera, tanto para los contaminantes normados como los no normados. A continuación se muestra un ejemplo de estimación de emisiones a partir de datos obtenidos por medición directa.

Algoritmo 2.3-1 Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Generalmente, los laboratorios que hacen muestreos de contaminantes atmosféricos, los reportan en unidades como partes por millón en volumen o mg/m^3 por lo que hay que convertir dichas unidades a masa por año (kg/año, ton/año etc.).

1. Se consiguen los pesos moleculares de las sustancias que se van a utilizar, para calcularlos, se utiliza una tabla periódica de elementos para obtener las masas atómicas de los elementos que integran una molécula, mismas que al sumarse constituyen el dato deseado.

2. Se obtiene el volumen molar a condiciones que reporte el laboratorio, generalmente se reportan las cantidades bajo condiciones estándar, que corresponden a 25ºC (298.15K) y 760mmHg (una atmósfera de presión), para esto se puede utilizar la ecuación de gases ideales con una R = 0.082 Latm/(molK):

$$\text{Volumen molar} = \frac{\text{NRT}}{\text{P}} = \frac{(1\text{mol})(298.15\text{K})(0.082\text{Latm/molK})}{1\text{atm}} = 24.47\text{L}$$

3. Se divide el peso molecular del contaminante entre el volumen molar, para obtener la masa (gramos, libras, toneladas etc.) contenidas por cada unidad de volumen (g/L kg/L); como ya se explicó, generalmente se va a trabajar con

g/mol, l/mol y g/L para cada caso.

Un mol de cualquier gas, ocupa el mismo volumen, solo determinado por su temperatura y presión.

4. Una parte por millón en volumen es equivalente a una fracción de 1/1000,000 del volumen considerado, “n” partes por millón equivalen a una fracción de n/1000,000 del volumen considerado.

5. Se toma la concentración en ppm volumen promedio (reportados en la tabla 2.2 de la COA) y se aplican los pasos anteriores, así como las equivalencias de unidades necesarias (1,000L igual a un m^3, 1000mg igual a un gramo):

$$\frac{\mathrm{X\ mg}}{\mathrm{m^3}} = \frac{\mathrm{Peso\ Molecular\ g/mol}}{\mathrm{Volumen\ molar\ L/mol}} * \frac{\mathrm{C\ ppm}}{1\mathrm{x}10^6} * \frac{1{,}000\mathrm{L}}{\mathrm{m^3}} * \frac{1{,}000\mathrm{mg}}{\mathrm{g}} = \frac{\mathrm{C} * \mathrm{PM}}{24.47}$$

En la ecuación anterior la “C” representa la concentración en ppm volumen y la “X” el valor (a calcular) de la concentración en mg/m^3, como podrá notarse, todas estas operaciones son iguales a multiplicar la concentración de partes por millón en volumen, por el peso molecular de la sustancia en sí y dividir el producto anterior entre el volumen molar a condiciones estándar (para este caso).

6. Para transformar la concentración expresada en mg/m^3 a unidades de emisión por año (kg/año por ejemplo) se multiplica la concentración promedio del contaminante por el flujo de los gases de chimenea (generalmente en m^3/min) por el tiempo de operación al año (horas) por el factor de conversión de mg a kg (un kg tiene 1,000,000 miligramos) y de minutos a horas (una hora tiene 60 minutos):

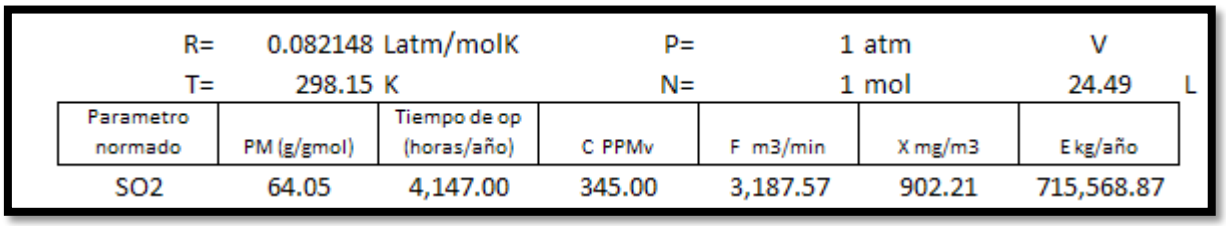
$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{X\ mg}{m^3} * \frac{F * m^3}{min} * \frac{T\ horas}{año} * \frac{60 min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg}$$

En la ecuación anterior la “E” representa la emisión del contaminante en cuestión en kg/año, la “X” representa la concentración del contaminante en mg/m^3, la “F” representa el flujo de salida de la emisión con el contaminante en m^3/min (unidad común), la “T” es el tiempo de emisión que debe ser prácticamente igual al tiempo de operación del equipo o etapa de proceso que produce o libera el contaminante.

7. Se repite el procedimiento para cada punto de emisión del mismo contaminante y para cada tipo de contaminante (todos sus puntos de emisión), y se capturan en la tabla 2.3 (una hoja de cálculo puede ayudar mucho para realizar este algoritmo o algún otro para ajustar las unidades de las mediciones).

Ejemplo 2.3-1. Ajuste de unidades de estimación de contaminantes por medición directa

Para ejemplificar el algoritmo anterior, supóngase una empresa del sector va a realizar la siguiente conversión de unidades sobre un parámetro normado. Para hacerlo, se usó la una hoja de cálculo como apoyo mostrada en la siguiente figura.



R=	0.082148 Latm/molK		P=	1 atm	V	
T=	298.15 K		N=	1 mol	24.49	L

Parametro normado	PM (g/gmol)	Tiempo de op (horas/año)	C PPMv	F m3/min	X mg/m3	E kg/año
SO2	64.05	4,147.00	345.00	3,187.57	902.21	715,568.87

Figura 50. Hoja de cálculo para la estimación de contaminantes por medición directa

Para este caso, el parámetro normado es el dióxido de azufre, cuyo peso molecular es de 64.05g/mol (se deja al lector comprobarlo), el tiempo de operación, la concentración promedio (base seca) y el flujo de los gases de salida se fijaron arbitrariamente para fines de este ejemplo.

Con los datos en la parte superior de la figura se calculó el volumen molar a las condiciones dadas (estándar), para calcular la concentración en mg/m^3 se hizo el siguiente cálculo:

$$\frac{\mathrm{X\ mg}}{\mathrm{m^3}} = \frac{\mathrm{C} * \mathrm{PM}}{24.4483} = \frac{345\mathrm{ppmv} * 64.05\mathrm{g/mol}}{24.47\mathrm{L/mol}} = \frac{902.21\mathrm{mg}}{\mathrm{m^3}}$$

Para calcular la emisión final se multiplica el flujo, por el tiempo de operación, por la concentración anterior:

$$\frac{E\ kg}{año} = \frac{902.21\ mg}{m^3} * \frac{3{,}187.57 * m^3}{min} * \frac{4{,}147\ horas}{año} * \frac{60 min}{h} * \frac{kg}{1x10^6 mg} = \frac{715{,}568.87 kg}{año}$$

Factores de emisión

Son números que relacionan alguna variable del proceso con la emisión de algún contaminante o familia de contaminantes específicos, básicamente lo que hay que hacer es seleccionar el factor de emisión adecuado para la emisión a estimar y hacer el cálculo con la variable correcta del proceso, misma que está en función de la forma en la que se obtuvo el factor de emisión. Para estimar las sustancias emitidas que no están normadas, considere el siguiente algoritmo.

Algoritmo 2.3-2 Estimación de emisiones a partir de factores de emisión

1. Buscar en la literatura los factores de emisión de utilidad para estimar las emisiones que no fueron obtenidas por medición directa, usualmente se usan

aquellos del AP-42 de la USEPA (EEUU), NPI de Australia, los del IPCC, la información contenida en los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de Unión Europea y los homónimos correspondientes a varios países Europeos (como Alemania y España) entre otros.

2. Dentro de la literatura, encontrar el factor de emisión más adecuado para la estimación a realizar.

3. Determinar qué variable hay que conocer para usarse con el factor y la forma en la que se debe hacer el cálculo, esto es muy importante ya que se necesitará conocer el valor de la variable de proceso aplicable y como es que el autor (del factor de emisión) hizo la relación entre ellos.

   Usualmente las variables de proceso relacionadas a los factores de emisión son la cantidad de combustible o materia prima consumida, así como la producción y la operación a realizar es una simple multiplicación.

4. Si hay un método de control de emisiones (disminución o eliminación), para la que se está estimando (hay que cerciorarse de que dicho método tiene algún efecto sobre la emisión que se está calculando), se añade al cálculo, usualmente mediante otra multiplicación y/o división:

$$\mathrm{Ex} = \mathrm{NA} * \mathrm{FE} * (1 - \mathrm{E})$$

   Donde Ex es la emisión del contaminante “x”, NA es la variable de proceso ligada al factor, FE es el factor de emisión y E es la eficiencia del equipo de control en fracción, si se utiliza % E tiene que dividirse entre 100.

Ejemplo 2.3-2. Estimación de emisiones a partir de factores de emisión (metano en calentadores y calderas)

Supóngase que se tienen 2 equipos de combustión en una empresa del sector. Para calcular las emisiones de CH_4, que es un contaminante no normado de efecto invernadero, se usaron factores de emisión que toman cuenta el combustible usado (gas natural y diesel), las operaciones se realizaron para este ejemplo en una hoja de cálculo como la mostrada en la siguiente figura.

Clave de equipo	Tipo de combustible	Combustible usad (en unidades mostradas)	PC GJ/unidad	Energia utilizada (GJ/año)	FE CH4 KgCH4/GJ	Eficiencia EC fracción	emisión kgCH4etq/año
028 Caldera	Gas Natural (m3)	211,345	0.03664766	7,745.30	1.00E-03	0.00	7.75
029 Calentador	Diesel (m3)	2,543,211	34.10725254	86,741,939.83	2.00E-04	0.00	17,360.00

Figura 51. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación del ejemplo mediante factores de emisión, de la emisión de metano a la atmósfera en calentadores y calderas

Los factores de emisión utilizados son los reportados por el IPCC (IPCC, 2003) por ser el metano un gas de efecto invernadero, ya que para calcular estas emisiones se pide utilizarlos (SEMARNAT, 2010c).

Puesto que los factores de emisión están en función de la cantidad de la energía obtenida a partir de ellos (GJ), en el cálculo se incluyeron los poderes caloríficos de los combustibles utilizados, al multiplicar este factor por la cantidad de combustible utilizado (en el año de reporte), se obtiene la energía utilizada.

Ya que los factores de emisión no incluyen el equipo de control de emisiones, es necesario conocer la eficiencia de éste en la disminución del contaminante a estimar, para efectos de este ejemplo, se tomaron valores de cero para la caldera y el calentador. El dato del consumo de combustible debe de ser congruente con la información capturada en la tabla 1.4.1 y 2.1.1.

La hoja de cálculo que se utilizó, realiza en forma automática el siguiente cálculo:

$$E_{CH4}=NA*PC_{com}FE_{CH4}(1\text{-}Ef_{CH4})$$

$$E_{CH4}=\left(211{,}345\frac{m^3}{\text{año}}\right)\left(0.037\frac{\text{GJ}}{m^3}\right)\left(1X10^{-3}\frac{\text{kgCH4}}{\text{GJ}}\right)(1\text{-}0.0)=7.75\frac{\text{KgCH4}}{\text{año}}$$

Como se puede ver, el cálculo se realizó para la caldera de gas natural, la E_{CH4} representa la emisión de metano, NA el consumo de combustible en el periodo de reporte, PC_{com} el poder calorífico para el tipo de combustible usado y Ef la eficiencia del equipo de control de emisiones (para metano), el mismo cálculo se utilizó para el otro calentador.

Ejemplo 2.3-3ª. Uso de factores de emisión para el cálculo de emisiones de COVs de una operación de recuperación de solventes

Como ya se ha visto, el uso de solventes en la industria en general es muy común, ya que permiten una serie de operaciones y aplicaciones de gran importancia. Dada la importancia económica, técnica y ambiental de estos insumos en muchas industrias (química, metalúrgica, petrolera, metal mecánica etc.), la recuperación de los solventes usados se hace indispensable.

Este ejemplo, es el primero de una serie, que ilustran diferentes aspectos del cálculo y capadura de la información requerida por la COA, se han colocado en el orden actual para que sigan la estructura de esta guía, los cálculos se pueden realizar en el orden que sea más adecuado para quien los haga, siempre y cuando estén bien hechos y la memoria de cálculo sea clara (en caso de ser necesaria).

La serie se compone de los ejemplos 2.3-3a, 2.3-3b, 2.3-3c, 2.3-3d (renombrado como 5.3-3 por adecuado para la tabla 5.3), 2.3-3e (renombrado como 5.4.1-1 por ser adecuado para la tabla 5.4-1) y 2.3-3f (renombrado como 5.4.2-1 por ser

adecuado por la tabla 5.4-2) para mostrar el uso de factores de emisión, balances de materiales, cálculos de ingeniería e información y cálculos de la prevención y manejo de la contaminación realizada en la empresa, además, cada ejemplo hace las menciones necesarias de donde se reportan los diferentes aspectos del cálculo planteado como ejemplo.

Nota técnica: El sistema de separación de esta mezcla de solventes puede llegar a ser relativamente complicado (de describir) dada las similitudes entre varias de las sustancias usadas como ejemplo, más allá de la complejidad de la separación y los costos que ella pudiera representar (no calculados para este ejemplo), lo importante es mostrar el uso de las diferentes técnicas de cálculo de emisiones y/o transferencias de contaminantes así como la forma de reportar la información obtenida. Algunos cálculos en sí implican supuestos técnicos válidos para hacer estimaciones, como los encontrados en el ejemplo 2.3-3c (básicamente considerar la mezcla con características ideales) por dar resultados cuyo margen de error es aceptable (para este caso al menos).

Supóngase una empresa que utiliza solventes, tienen un sistema capaz de reciclarlos, la mezcla proveniente del proceso se detallada en la siguiente figura.

Q=	600,000.00	L
Componente	**x (frac peso liq)**	**componente**
1	0.09	Benceno
2	0.11	Cloroformo
3	0.05	Tetracloruro de carbono
4	0.07	Ciclohexano
5	0.68	heptano
Total	1	
Temp	298	K

Figura 52. Detalle de la hoja de cálculo que contiene la Información sobre la mezcla de solventes a reciclar usada en el ejemplo de cálculo de emisiones

Los 600,000L de residuo corresponden a 505,308kg ya que la densidad promedio de la mezcla es de 0.84218kg/L, el residuo se carga a un sistema de destilación decantándolo (chapoteo) en el tanque de balance del evaporador primario a una temperatura promedio durante las operaciones del año de 298K (supuesto solo para el ejemplo, corresponde a 25ºC).

Debido al manejo (verter el líquido al sistema) se han calculado emisiones de COVs de 342.86kg/año (el cálculo se hace en el ejemplo 2.3-3b), por lo que entran efectivamente al sistema 504,965.14kg, de éstos, se ha decidido utilizar un factor de emisión del manual técnico de estimación de emisiones para reciclado de solventes del “National Pollution Inventory” de Australia. (NPI, 2010), para estimar cuanto de este material se libera a la atmósfera en el sistema de separación, concretamente del sistema de venteo del condensador.

El valor escogido para factor de emisión es “promedio” correspondiente a 1.65kg/ton de mezcla de solventes cargada, mismo que se toma por no tener información suficiente para suponer que la operación se encuentra cercana a la valor mínimo (0.26kg/ton) o cercano al máximo (4.16kg/ton). (NPI, 2010), El cálculo es muy rápido, consiste en multiplicar los 504,965.14kg de residuo “tratado” por 1.65kg/ton la operación es:

$$\mathrm{COV_{Dest}} = \mathrm{FeM_{MS}} = \left(\frac{1.65\mathrm{kg}}{\mathrm{ton}}\right)(504.96514\mathrm{ton}) = 833.19\mathrm{kg\ de\ COVs}$$

Para saber que compuestos están presentes en el venteo del condensador la torre, es necesario recurrir al conocimiento del proceso, puesto que es la etapa superior del sistema, la composición del venteo es en gran parte, el compuesto más ligero, que en este caso es el heptano con una densidad aproximada de 0.465kg/L, para este caso se ha supuesto que los productos obtenidos tienen una pureza del 99.99%, por lo que de los 833.19kg de COVs emitidos, 833.11kg corresponden a vapores de cloroformo ya que es el más volátil de todos, el resto (0.07kg) corresponden a pequeñas cantidades de los otros solventes.

Los 833.11kg de heptano se reportan en la tabla 2.3 en “otros”, los 0.07kg en COVs en la misma tabla ya que no se tiene la composición exacta (para este ejemplo).

Datos históricos

Estos consisten en utilizar datos de otros procesos, similares al propio o datos de años anteriores cuando las condiciones de operación son similares a las del año de reporte, para hacer estimados de contaminantes de los que no se tienen mediciones o factores de emisión apropiados.

Con frecuencia, se tienen variables de proceso que se relacionan unas con otras de forma lineal (al menos de manera práctica), es decir, que un incremento en una significa un incremento o disminución en la otra con una cierta proporcionalidad.

Cuando se tiene información que puede contener errores significativos, se prefiere establecer un polinomio (recta o curva) que no pase por cada punto de la medición sino cerca de ellos, para el caso de variables que se relacionan de una manera lineal, la construcción de una aproximación con mínimos cuadrados se hace de la siguiente manera.

Algoritmo 2.3.3. Análisis de la aproximación polinomial (lineal) con mínimos cuadrados, usando datos históricos

1. Se parte de una colección de datos cuya relación se presuma real y que reflejen la información relacionada con la emisión, es decir, se busca obtener una expresión matemática que permita calcular diferentes valores de una variable respecto a otra de forma lineal como la siguiente:

$$p(x) = a_o + a_1 x$$

Donde a_o es la ordenada de origen y a_1 es la pendiente, mientras que p(x) es la variable dependiente a calcular y x la variable independiente.

2. Se parte del siguiente supuesto:

$$\sum_{i=1}^{m} \left(p(xi) - f(xi)\right)^2 = \sum_{i=1}^{m} di^2 = mínimo$$

Es decir que la suma de los cuadrados de los valores absolutos de las diferencias entre la recta propuesta y los puntos dados (datos históricos colectados) sea un mínimo.

Se utilizan datos cuadrados puesto que lo que importa es la magnitud de la diferencia, así se evita el problema de cancelación de valores con diferencias positivas y negativas (todos los números elevados al cuadrado dan uno positivo).

3. Por lo tanto el problema se reduce a minimizar la siguiente expresión:

$$\sum_{i=0}^{m} [a_o + a_1 x_1 - f(x_1)]^2$$

4.- Para encontrar el mínimo de la expresión planteada se deriva parcialmente respecto a a_o y luego parcialmente respecto a a_1, ambas derivadas se igualan a cero, posteriormente se desarrollan las sumatorias y se reagrupan los términos en función de a_o y a_1, quedando un sistema de 2 ecuaciones con dos incógnitas, (ambas con sumatorias), mismo que por su simplicidad se puede resolver por la regla de Cramer quedando de la siguiente manera:

$$a_o = \frac{[\sum_{i=1}^{m} f(x_1)][\sum_{i=1}^{m} x_i^2] - [\sum_{i=1}^{m} x_i][\sum_{i=1}^{m} f(x_i)x_i]}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - [\sum_{i=1}^{m} x_i]^2}$$

$$a_1 = \frac{m[\sum_{i=1}^{m} f(x_i)x_i] - [\sum_{i=1}^{m} f(x_1)][\sum_{i=1}^{m} x_i]}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - [\sum_{i=1}^{m} x_i]^2}$$

Recuerde que en una sumatoria la “i” representa el elemento iésimo (primero, segundo, tercero etc.) y “m” el total de elementos, a continuación se muestra un ejemplo para utilizar adecuadamente las fórmulas obtenidas.

Ejemplo 2.3-4a y 2.3-4b. Estimación de emisiones a través de aproximación polinomial con mínimos cuadrados, usando 20 y 5 datos históricos

Supóngase que se tiene un equipo de combustión en una empresa del sector que es similar a otros en la compañía y no se cuenta con una forma mejor de estimar sus emisiones de metano más que a partir de datos históricos de consumo de combustible de una caldera similar en tamaño, diseño y operación. Para este ejemplo, se hizo un ajuste con mínimos cuadrados, para calcular la emisión de CH_4, generando una ecuación que permita el cálculo de la actual. Supóngase que en el año de reporte se consumieron 123,456 metros cúbicos de gas natural en el equipo de interés.

La hoja de cálculo con los datos históricos y la regresión lineal se muestra en la siguiente figura.

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	123,467.00	4.78	1.5244100E+10	590,172.26
2	103,280.00	3.88	1.0666758E+10	400,726.40
3	97,280.00	3.40	9.4633984E+09	330,752.00
4	95,642.00	3.51	9.1473922E+09	335,230.48
5	134,789.00	4.77	1.8168075E+10	642,943.53
6	128,900.00	4.60	1.6615210E+10	592,940.00
7	101,221.00	3.60	1.0245691E+10	364,395.60
8	84,578.00	3.23	7.1534381E+09	273,186.94
9	122,021.00	4.64	1.4889124E+10	566,177.44
10	110,011.00	4.03	1.2102420E+10	443,525.33
11	137,745.00	4.80	1.8973685E+10	661,176.00
12	150,212.00	5.50	2.2563645E+10	826,904.70
13	130,189.00	4.90	1.6949176E+10	637,926.10
14	100,111.00	3.45	1.0022212E+10	345,382.95
15	123,550.00	4.53	1.5264603E+10	559,411.90
16	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
17	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
18	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
19	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
20	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**2,317,629.00**	**84.72**	2.7419539E+11	**10,017,486.81**

Figura 53. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 20 datos históricos

Los valores encontrados para a_0 y a_1 son $1.1344374X10^{-1}$ y $3.5575238X10^{-5}$ respectivamente.

Puesto que en el equipo de interés el sistema de combustión es similar a los años anteriores (supuesto del ejemplo), es adecuado postular que si se consume una cantidad de combustible “x” se generará una cierta cantidad de CH_4 proporcional

respecto al histórico.

Para fines prácticos de esta metodología se usa una hoja de cálculo como la mostrada, en donde se observa la “m” que representa el total de datos del histórico (20 distintas entradas de datos, pueden ser meses, años etc.), cada xi es el consumo de combustible reportado (toneladas de carbón) y cada fxi son las toneladas de CH_4 emitidas.

La (xi)^2 y la xi*fxi se colocan en la hoja porque se necesita calcular su sumatoria para alimentar las ecuaciones obtenidas de a_o y a_1.

Con la hoja de cálculo así construida es fácil sustituir obtener los valores de a_o y a_1 con los cuales la hoja de cálculo hace la determinación del consumo actual que para este caso debe ser:

$$E_{CH4} = a_o + a_1 C_{com} = 1.1344374X10^{-1} + 3.5575238X10^{-5}(123{,}456 m^3) = 4.51 kg$$

En la siguiente figura se observa una gráfica con la comparación de los datos reales con el ajuste lineal realizado.

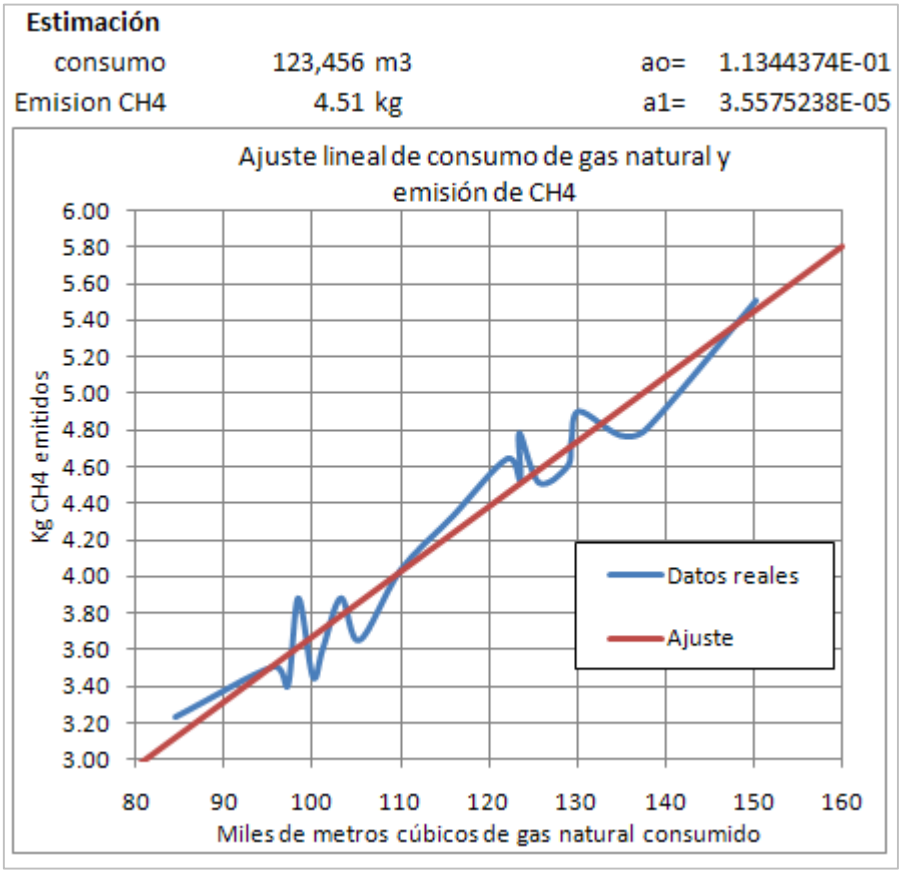


Figura 54. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones. Usando 20 datos

Ya que se emiten menos de 100 toneladas en el año de reporte la emisión no deberá reportarse en la tabla 5.2 (supóngase que no hay otras emisiones de metano que considerar).

Nota: Las cantidades de metano producidas a partir del gas natural, son parecidas a las obtenidas mediante los factores de emisión del IPCC (no deben tomarse como referencia), se usó metano para hacer simple el ejemplo, pero en la realidad se puede utilizar para aquellos contaminantes que no cuenten con una mejor opción (medición directa, factores de emisión adecuados), se debe de justificar plenamente el uso de datos históricos propios (o de un proceso o equipo similar) para calcular una emisión, para el ejemplo se da por hecha esta justificación.

Nota 2: La SEMARNAT autoriza el uso de datos históricos siempre y cuando sean al menos 5 datos o los provenientes de 5 años.

Si se hace el ejemplo anterior realizado con 5 datos, no cambia mucho el valor encontrado (para este caso), los datos tomados en cuenta son los últimos:

Dato.	Consumo en m3 de GN (xi)	Emisión de CH4 kg (fxi)	xi cuadrado	xi*fxi
1	98,463.00	3.88	9.6949624E+09	382,036.44
2	115,784.00	4.32	1.3405935E+10	500,186.88
3	129,330.00	4.74	1.6726249E+10	612,977.82
4	105,382.00	3.65	1.1105366E+10	384,644.30
5	125,674.00	4.51	1.5793954E+10	566,789.74
Sumatorias	**574,633.00**	**21.10**	6.6726466E+10	**2,446,635.18**

Figura 55. Imagen de la hoja de cálculo usada para la regresión polinomial con mínimos cuadrados para estimar emisiones de metano a partir de 5 datos históricos

La nueva gráfica y los nuevos valores de ao y a1y del resultado son:

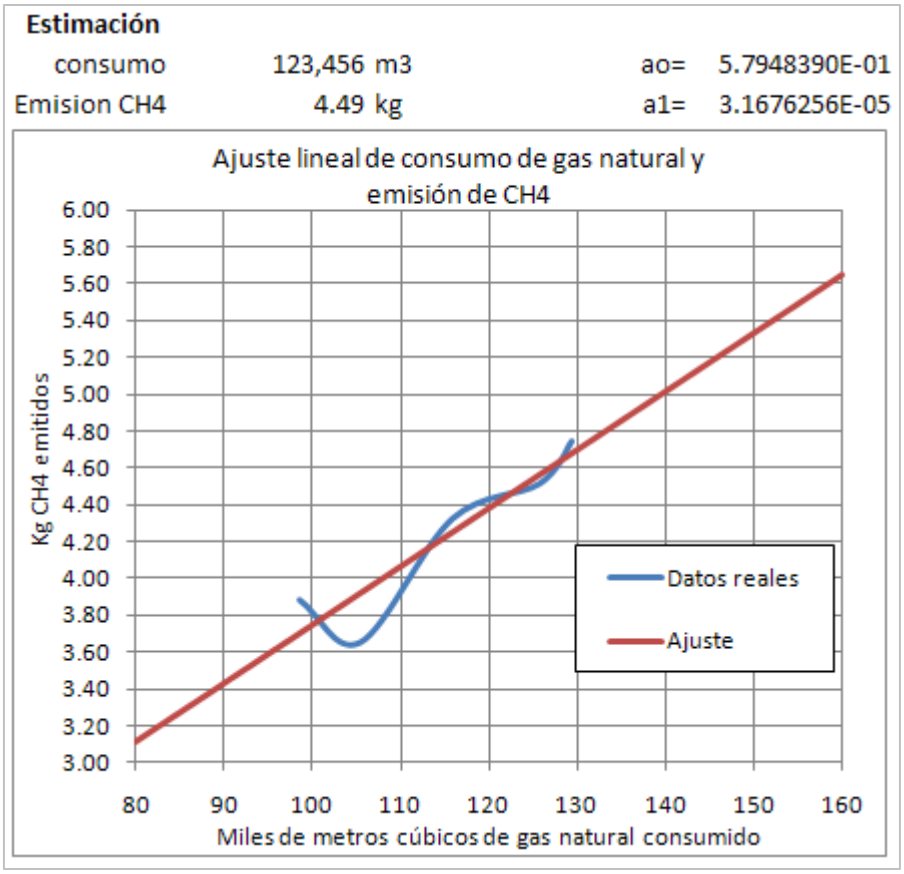


Figura 56. Comparación gráfica entre los datos reales usados para la regresión lineal y la ecuación obtenida para hacer las estimaciones. Usando 5 datos

Nota: El cálculo de la emisión usando 20 datos y solo 5 no varía de forma significativa (4.51 vs 4.49 kg de metano) ya que las mediciones fueron las adecuadas (para efectos del ejemplo), esto podría no suceder en los casos reales por lo que tener una mayor cantidad de datos minimizaría el posible error, se fijaron 5 datos como mínimo tratando de ser prácticos sin sacrificar demasiado la confiabilidad, pero no se limita a este número, de tener disponibles más datos (confiables) se recomienda usarlos.

Balance de materiales

Es una de las formas más empleadas en la industria para determinar salidas, entradas o acumulaciones en el proceso productivo, se basa en que la materia no se crea ni se destruye en el interior de éste, solo se transforma (para efectos prácticos, se transforma en otro tipo de materia), para hacer un balance emplea el siguiente algoritmo general.

Algoritmo 2.3-4. Cálculo de las emisiones a partir de balance de materiales

1. Delimitar el sistema a analizar, este por lo general es un equipo o una sección o etapa del proceso en donde se generan contaminantes.

2. Determinar las entradas y salidas del proceso, en este caso, corrientes de entrada y salida más las emisiones de contaminantes.

3. Identificar los componentes de interés y la fracción conocida de cada uno de ellos en cada corriente.

4. Plantear el sistema de ecuaciones correspondiente, el número de variables desconocidas debe de ser igual al número de variables conocidas (flujos, composiciones), si se tienen menos ecuaciones que variables el sistema esta subespecificado y no se puede resolver (al menos no por un balance simple), si existen más ecuaciones que variables el sistema está sobre especificado (existen datos de más).

5. Si existen reacciones químicas, éstas deben estar balaceadas y se plantean con toda la información que se disponga, con base en ellas se hace el planteamiento del consumo y/o producción de la sustancia de interés que para fines prácticos, se puede considerar como otra entrada y/o salida del proceso.

6. Resolver el sistema de ecuaciones, para ello una herramienta de cálculo electrónica suele ser de gran utilidad.

Ejemplo 2.3-3b. Uso de un balance de materiales de la operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar

Continuando con el caso del ejemplo 2.3-3a, la empresa química que recicla sus solventes. Para determinar la cantidad de productos aprovechables derivados de la destilación de la mezcla de solventes usados, se hace un balance de materiales.

Se trataron 600,000L de mezcla de solventes usados, que corresponden a 505,308kg con una densidad promedio de 0.84218kg/L, de los cuales se emiten en el manejo como COVs 342.86kg/año (se especifica el cálculo en el ejemplo 2.3-3c) y otros 833.19kg/año de COVs por el venteo del condensador, de los cuales 833.11kg/año son de heptano (ejemplo 2.3-3a), además, se sabe la masa total y la pureza de los productos obtenidos (99.99%), con toda esta información, condensada en la siguiente figura se hizo el balance para calcular la cantidad de lodos producidos.

Q=	600,000.00 L							
Componente	x (frac peso liq)	componente	P. Manejo	P. Venteo	Mtot prod	Cont i (9x4)	Impurezas	P. lodos
1	0.09	Benceno	52.19	0.02	45,414.81	45,410.27	4.54	10.70
2	0.11	Cloroformo	86.51	833.11	54,658.91	54,653.44	5.47	5.35
3	0.05	Tetracloruro de carbono	17.86	0.03	25,238.59	25,236.06	2.52	8.92
4	0.07	Ciclohexano	38.65	0.03	35,322.18	35,318.65	3.53	10.70
5	0.68	heptano	147.65	0.00	339,930.46	339,896.47	33.99	3,531.33
Total	1		342.86	833.19	500,564.95	500,514.89	50.06	3,567.00
								505,308.00

Figura 57. Imagen de la hoja de cálculo usada para el balance de materiales de la

operación de recuperación de solventes para obtener información a reportar

Lo primero que se hace es calcular cuánto de la masa de cada componente está presente como impurezas, esto es fácil ya que la empresa sabe cuánto obtuvo de cada producto y el laboratorio ha dado la pureza, para el caso del benceno el cálculo es simple:

$$I_T^{Ben} = M_{RP}^T x_1^{ben} = (45414.81\text{kg})(0.0001) = 4.54\text{kg}$$

Puesto que el balance necesita identificar claramente la información disponible y diferenciarla entre sí, la notación incluye superíndices que indican a que corriente pertenece la información por ejemplo “RP” corresponde la mezcla de solventes usados que son en sí el residuo peligroso original. El “1”, de los subíndices, al producto 1 rico en benceno etc., 2 al producto 2 rico en cloroformo, “m” a manejo, “v” a venteo, “RP” al residuo original, “T” para total etc. los superíndices indican el compuesto del que se trata por ejemplo “Ben indica benceno”, las variables manejadas para este caso son M indica masa, “I” corresponde a impurezas, “x” corresponde a fracción peso en el líquido, “X” a fracción mol en el líquido, y a fracción peso en los vapores, “Y” a fracción mol en los vapores, “E” a una emisión.

Para un caso real, el usuario puede definir con completa libertad su notación siempre y cuando la haga clara en la memoria de cálculo para poderlo seguir en caso de ser necesario.

Consecuentemente la masa de benceno en el producto 1, será la diferencia de la masa total de éste menos el benceno presente en otros productos como impurezas (45,410.27kg), se hace lo mismo con los otros compuestos, los resultados están en la columna de impurezas, mismas que al sumarse dan 50.06kg de material.

Ahora se procede a calcular la masa de cada compuesto presente en los lodos, que es igual a la cantidad de cada compuesto en el RP original, menos lo que de cada compuesto se emitió por manejo, venteo de condensador, está presente en el correspondiente en el producto y en las impurezas de todos ellos, para el benceno se tiene:

$$E_L^{Ben}=M_{RP}^T x_{RP}^{Ben}-E_m^{Ben}-E_v^{Ben}-M_1^{Ben}-I_T^{Ben}=45{,}477.72-52.19-0.02-45{,}410.27-4.54=10.70\text{kg}$$

Se hace lo mismo con los otros componentes, para obtener la masa total de lodos de la destilación (que es un residuo peligroso derivado de la destilación), que para este caso corresponde a 3,567kg. Las cantidades planteadas en el balance no necesariamente coinciden con un caso real de análisis de lodos, además parte de ellos son otras impurezas contenidas en la mezcla, mismas que para este ejemplo no se consideraron por simplicidad.

De esta operación se recuperaron 500,014.89kg como productos finales reutilizables los cuales contienen una masa total de 50.14kg de impurezas (otros solventes

diferentes al de mayor abundancia), dando una masa total de productos de 500,564.95kg, si a la masa anterior se le suman las perdidas por manejo, por el venteo del condensador y en los lodos, se obtienen los 505,308kg de la mezcla original.

Para fines de reporte, el benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono son sustancias RETC y los 3 productos que los contienen rebasan el umbral de uso o manejo que es de 5,000kg (para los tres) por lo que en la tabla 1.2 se captura la masa total del "insumo" que es 45,414.81kg para el caso del benceno y la masa del benceno contenido en él, que es de 45,410.27kg en la 5.1, se hace lo mismo con el resto de los productos y los resultados están en la figura anterior. Los dos productos que no son sustancias RETC (heptano y ciclohexano) se reportan solo en la tabla 1.2.

Si se tiene la especiación de las impurezas de cada producto (no es el caso del ejemplo presente), también es conveniente que se capturen en la 5.1 para cerrar el balance, además el umbral de uso ya ha sido rebasado (tan solo por los productos puros al 99.99%), si no se tiene la especiación de dichas impurezas, se puede usar el apartado de observaciones para aclarar que el 0.01% restante de los productos obtenidos (y antes referidos) consiste en pequeñas cantidades "no determinadas" de los otros solventes.

Para el caso de que la empresa, por alguna razón, no utilice la masa completa de los destilados de la mezcla de solventes y el sobrante se comercialice, la cantidad correspondiente se debe de reportar como producto en la tabla 1.3 y si éste contiene más de 5,000kg de una sustancia RETC también se reporta ésta en la 5.1.

En el reporte de la misma COA (misma empresa y año de reporte) debe de estar reportada la mezcla de solventes original (residuo original), en la tabla 4.1 debe de estar registrado el RP original puesto que se generó en la misma instalación, con una modalidad de manejo RS1 (destilación de solventes y compuestos), en la tabla 4.2 puesto que se guardó en el almacén temporal.

En la 4.3 debe de estar el manejo de la mezcla de solventes (residuo peligroso), en esta última la misma empresa se coloca como generadora, dejando el espacio del transportista en blanco y en el "No de autorización" ubicado en la parte superior (no en la columna) se anota el número de oficio de la SEMARNAT que avala o reconoce dicha operación.

En la tabla 5.4.1 se debe de reportar la actividad que se realiza para disminuir las emisiones y transferencias, que en este caso es el reciclaje de un RP (mediante un tratamiento de separación física, concretamente una destilación fraccionada), ver el ejemplo 5.4.1-1.

En la tabla 5.4.2 debe de estar la referencia sobre la disminución de las emisiones de solventes puesto que el tratamiento y reciclaje realizado por la empresa generadora es una forma de abatir la contaminación. (RS1, destilación), ver el ejemplo 5.4.2-1.

Nótese que la masa de mezcla de solventes (RP original) y de sus componentes particulares, esta reportada en una parte de la COA como residuo peligroso (tablas 4.1, 4.2, 4.3, 5.2, 5.4.2) y como insumo y/o como producto (tablas 1.2 y/o 1.3, 5.1), la masa del RP original es la misma que está en los productos y/o insumos, esto es debido a la estructura del formato de reporte de la COA (al programa o "software"), al hacerlo de este modo, la empresa que reporta se comunica de tal modo que la SEMARNAT puede obtener la información que necesita e interpretarla de forma adecuada.

Además de las consideraciones anteriores, no olvidar que los lodos de la destilación deben estar de nuevo reportados como RP generado en la instalación, usando las tablas 4.1, 4.2 ya que para este caso se transfiere a una tratadora (supuesto del ejemplo), 5.2 ya que contiene sustancias RETC y la suma total de las sustancias RETC manejadas en la empresa del ejemplo supera el umbral de emisión.

Nota legal. Para este caso, el de una empresa generadora de residuos peligrosos que a la vez los trate para recuperar un producto que se utiliza en la misma planta, es necesario hacer llegar a la SEMARNAT un informe técnico en donde la empresa le específica a la SEMARNAT que proceso se lleva a cabo para lograrlo, esto con fundamento en el Artículo 57 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos.

Nota técnico legal. Para los casos en los que un material obtenido de un proceso de transformación que no sea el buscado (un subproducto) que esté clasificado como RP por la NOM-052-2005, en cualquiera de sus listados, integrados en la tabla 4.1a de la COA o en la tabla 4.1b o 4.1c de la misma, tendrán que manejarse como RPs para fines legales, de manejo y de reporte de la COA. Para el ejemplo anterior, el residuo original, descrito como una mezcla de solventes, está clasificado como S2 en la tabla 4.1c por eso es que se tiene que manejar como un RP que es tratado y reaprovechado en la planta.

En el caso de que el subproducto obtenido NO hubiera sido clasificado por la ley como RP (tablas 4.1a, 4.1b y 4.1c) y la empresa no lo hubiera considerado tampoco como tal (previo análisis y caracterización) entonces no se le hubiera tenido que reportar en la COA como RP que fue tratado por destilación para regenerar los solventes "puros" que se utilizan como insumos o productos (si es que se comercializan por alguna razón), se le hubiera considerado como un subproducto o un residuo de manejo, según sea el caso.

Modelo matemático

Este tipo de metodologías de cálculo incluyen una comprensión más a detalle del proceso productivo, expresada en forma de ecuaciones, inecuaciones, matrices, etc. mediante las cuales se pueden hacer estimaciones y predicciones razonablemente buenas.

En el modelo matemático puede incluir la cinética de reacciones químicas, los fenómenos de transporte propios de cada etapa, balances de materia y energía, las características de cada equipo en particular etc. más una estrategia de solución (métodos numéricos y/o analíticos) para extraer información útil del modelo, por lo general, todo se incluye en un software que mediante una interface pide al usuario información del mismo proceso para estimar otro aspecto de él.

Algunos ejemplos de estos paquetes de cómputo disponibles para cálculos de ingeniería (particularmente ingeniería química y de generación de energía) son:

APMonitor Modeling Language, ASCEND, Aspen Plus, Aspen HYSYS, Aspen Custom Modeler by Aspen Technology, ASSETT, D-SPICE and K-Spice by Kongsberg Oil & Gas Technologies AS, CADSIM Plus by Aurel Systems Inc., CHEMCAD by Chemstations, COCO simulator, COMSOL Multiphysics, Design II for Windows by WinSim Inc., Distillation Expert Trainer, DWSIM (open-source), EcosimPro EMSO, the Environment for Modelling, Simulation and Optimisation from the ALSOC Project, Dymola FlowManager™ by FMC Technologies, GIBBSimgPROMS by PSE Ltd, INDISS by RSI, ICAS: Integrated Computer Aided System developed by CAPEC, IDEAS by Andritz Automation, ISE Simulator by VRTech Jacobian LIBPF, the C^{++} LIBrary for Process Flowsheeting, Mobatec Modeller by Mobatec, OLGA by SPT Group, Omegaland y Yokogawa, OpenModelica, PIPE-FLO Professional by Engineered Software, Inc., PottersWheel Matlab toolbox to calibrate parameters in chemical reaction networks, Prode Sim Properties, ProSimulator by Sim Infosystems, ProSimPlus by ProSim, Petro-SIM, PETROX, ProMax & TSWEET and PROSIM by Bryan Research & Engineering, SimCreate by TSC Simulation, Simulis by ProSim SPEEDUP by Roger W.H. Sargent and students, SolidSim - flowsheet simulation of solids processes by SolidSim Engineering GmbH, SuperPro Designer by IntelligenSysCAD System7 by Epcon International, UniSim Design & Shadow Plant by Honeywell, Usim Pac by Caspeo, VMGSim by Virtual Materials Group entre otros.

Cálculos de ingeniería

Éstos son todos aquellos que se hacen, con fundamento en el conocimiento del proceso mismo (empírico y teórico) para hacer una estimación específica, pueden incluir consideraciones y suposiciones muy particulares para el caso (deben estar fundamentadas).

Ejemplo 2.3-5ª. Estimación de emisiones por especiación, caso I (composición de las emisiones igual a la del fluido conducido)

En muchos sectores industriales se manejan hidrocarburos, como combustibles, insumos, solventes y materias primas. Estos compuestos, muy útiles al hombre cuando están contenidos en procesos industriales y aplicaciones específicas, se convierten en contaminantes al ser liberados. En el manejo de hidorcarburos es común tener corrientes que son constituidas por componentes puros (o relativamente puros como el gas natural, usado como combustible) y otras que llevan una gran

cantidad de componentes (combustibles líquidos, solventes, reactivos químicos por ejemplo), para estimar la masa total de emisiones (TOCs, COVs, etc.) en ocasiones es necesario determinar qué y cuanto de cada componente es emitido.

Para lograrlo, es necesario hacer consideraciones particulares para cada caso, ya que el mecanismo y condiciones particulares que generan la emisión pueden variar, por ejemplo, si se tiene una corriente en fase gaseosa (gas o vapor), con diversos hidrocarburos en ella, la especiación de ellos será según la fracción en masa de cada uno de ellos, supóngase que se tiene una corriente de gas natural con la siguiente composición.

Recuadro 14. Composición del gas natural en fracción masa para la especiación de emisiones iguales a la composición del fluido manejado

Componente	**Fracción en masa**
Metano	0.95
Etano	0.04
CO_2	.01

Y que la emisión total de compuestos orgánicos totales (TOCs) generada en fuentes todas las fuentes (bridas, válvulas, sellos, etc.) fue de 8,240kg/año usando los factores de emisión de la USEPA para estimar emisiones fugitivas en la industria de manufactura de químicos orgánicos sintéticos.

Para estimar la emisión de metano se procede como ya se explicó:

$$\mathrm{E_{CH4}} = \mathrm{E_{TOC}}\left(\frac{\mathrm{f_{CH4}}}{\mathrm{f_{TOC}}}\right) = \left(8{,}240\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{año}}\right)\left(\frac{0.95}{0.99}\right) = 7{,}907.07\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{año}}$$

Suponiendo que no haya otra emisión de metano en la instalación, los 8,240kg emitidos en el año de reporte se deben de reportar en la tabla 2.3 de la COA, si hubiera otras fuentes de emisiones, estas se tendrían que sumar y si el total fuera mayor a 100,000kg/año entonces se reporta en la tabla 5.2 por ser una sustancia RETC.

Para el caso del CO_2 contenido (llamado “asociado”) se hace lo mismo, la contribución a la emisión total proveniente de esta línea es:

$$\mathrm{E_{CO2}} = \left(\frac{\mathrm{E_{TOC}}}{\mathrm{f_{TOC}}}\right)\mathrm{f_{CO2}} = \left(\frac{8{,}240\mathrm{kg/año}}{0.99}\right)0.01 = 82.23\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{año}}$$

Esta contribución se evalúa de igual forma que el metano ya que también es una sustancia RETC (umbral de emisión de 100,000kg), es decir, se suma con la de otras fuentes como otras líneas con CO_2 asociado, de quemadores, calentadores, calderas, otros procesos que lo generen y emitan etc.

Esta suposición también se puede aplicar a sustancias líquidas que tienen

volatilidades muy similares

Ejemplo 2.3-5b. Estimación de emisiones por especiación, caso II (composición de emisiones diferente a la del fluido conducido)

Continuando con el ejemplo anterior, si el mecanismo físico que genera la emisión es aquel en donde el líquido contenido en una corriente es constituido por componentes con volatilidades diferentes primero sufre una separación súbita de fases (flashes) el vapor que sale contendrá una fracción mayor de componentes ligeros.

Para ejemplificar la estimación partiendo del escenario anterior, supóngase que tiene una corriente de hidrocarburos (como los solventes usados en ejemplos anteriores) con la siguiente composición:

Componente	x (frac peso liq)
Benceno	0.12
Tolueno	0.18
Etil Benceno	0.1
Estireno	0.59
heptano	0.01
Total	1

Figura 58. Imagen de la hoja de cálculo con la información de la composición de la mezcla de solventes usada en el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Para poder realizar los cálculos se necesita información adicional, como las constantes de la ecuación de Antoine para obtener la presión de vapor y el peso molecular y el umbral de emisión de sustancias RETC, estos valores se muestran a continuación.

	Antoine para Po			Más información utilizada				
	A	B	C	C	H	Cl	PM	Um kg/año
Benceno	9.28069	2788.507	-52.36	6	6	0	78.00	1000
Tolueno	9.3905	3094.543	-53.773	7	8	0	92.00	N.A.
Etil Benceno	9.39937	3279.468	-59.944	8	10	0	106.00	N.A.
Estireno	9.32315	3269.671	-67.15	8	8	0	104.00	1000
heptano	9.27321	2919.943	-56.25	7	16	0	100.00	N.A.

Figura 59. Imagen de la hoja de cálculo con la información consultada para el cálculo de emisiones fugitivas con diferente composición a la del fluido de la línea de origen

Los cálculos se realizan de la siguiente manera: Se calculan las fracciones mol (Xi) de todos los componentes en el líquido, empleando la fracción peso del mismo (xi), y que fue dada anteriormente, para el caso del benceno el cálculo es como sigue (i=1):

$$X_i = \frac{x_i(\frac{1}{PM_i})}{\sum_1^n x_i(\frac{1}{PM_i})} = \frac{0.12(\frac{1}{78})}{0.12\left(\frac{1}{78}\right) + 0.18\left(\frac{1}{92}\right) + 0.10\left(\frac{1}{106}\right) + 0.59\left(\frac{1}{104}\right) + 0.01(\frac{1}{100})} = 0.1506$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, después se calcula la presión de vapor (real) de cada componente con la ecuación de Antoine, las constantes correspondientes (A, B y C) al componente y la temperatura en grados kelvin (T) para el caso del benceno se tiene:

$$\mathrm{Pv_i} = 100\mathrm{e}^{\mathrm{A_i}-\mathrm{B_i}/(\mathrm{T}+\mathrm{C_i})} = 100\mathrm{e}^{9.28069-2788.507/(298+(-52.36))} = 12.6020\mathrm{kPa}$$

Para este ejemplo supóngase que 25ºC representa adecuadamente las condiciones de evaporación observados en la fuente, esta temperatura se tiene que determinar adecuadamente en un caso real.

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, con los resultados anteriores se calcula la presión parcial de cada componente para el caso del benceno el cálculo es:

$$\mathrm{Pp_i} = \mathrm{X_i Pv_i} = 0.1506 * 12.6020\mathrm{kPa} = 1.8986\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo para obtener las otras presiones parciales de los otros componentes para que al sumarlos se obtenga la presión de vapor de la mezcla (Pv_T), que es de 3.2338kPa. Ahora, suponiendo una mezcla ideal, las fracciones mol del gas corresponden a las fracciones de las diferentes presiones parciales respecto a la presión de vapor de la mezcla, para el caso del benceno el cálculo es:

$$Y_i = \frac{Pp_i}{Pv_T} = \frac{1.8986kPa}{3.2338kPa} = 0.5871$$

Se hace lo mismo para el resto de los componentes. Para calcular el peso molecular promedio (PM_{pro} de la mezcla (el vapor), se suman los productos de la multiplicación del peso molecular de cada componente por la fracción mol en el vapor de este mismo, el resultado es 86.0589.

Si la emisión total anual de toda la línea que maneja la corriente del ejemplo es de 1803kg/año (supuesta para este ejemplo), calculada a partir de algún otro método de estimación de COVs totales (como los explicados en otros ejemplos), entonces la cantidad de moles se obtiene al dividir esta cantidad entre el PM_{pro} antes calculado, siendo el resultado de 86.0589, finalmente para estimar la emisión por componente se multiplica la fracción mol del gas por el PM de la especie por la emisión total en kgmol, para el caso del benceno es:

$$E_{ben} = f_i PM_i E_{TOT} = (0.5871)(78)\left(20.95\frac{kgmol}{año}\right) = 959.44\frac{kg}{año}$$

Los cálculos anteriormente referidos se pueden hacer con facilidad en una hoja de cálculo como la que se presenta a continuación, en ella se aprecian todos los resultados.

Componente	x (frac peso liq)	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM avg	Em (kg/año)
Benceno	0.12	0.150660344	12.6020	1.8986	0.5871	45.7949	959.44
Tolueno	0.18	0.191600655	3.7618	0.7208	0.2229	20.5054	429.60
Etil Benceno	0.1	0.09238606	1.2567	0.1161	0.0359	3.8057	79.73
Estireno	0.59	0.555560019	0.7903	0.4391	0.1358	14.1209	295.84
heptano	0.01	0.009792922	6.0498	0.0592	0.0183	1.8320	38.38
Total	1	1	24.4606	3.2338	1.0000	86.0589	1,803.00
	COVs tot =	1,803.00	Kg/año derivados solamente del manejo				
	COVs tot =	20.95	kgmol/año				

Figura 60. Imagen de la hoja de cálculo usada para resolver el cálculo de estimaciones de emisiones fugitivas con composición diferente a la del fluido de la línea origen

Ahora se compara la emisión de benceno y estireno con el umbral de emisión, (1,000kg/año), suponiendo que esta sea la única fuente de estos contaminantes y no se alcanza a rebasar éste, se reportan en la tabla 2.3 en “otros”.

Nótese como la fracción mol de benceno en el gas es significativamente mayor que la correspondiente en el líquido, mientras que el caso del estireno es contrario, en estos casos es evidente que no se puede suponer que la concentración de la corriente que maneja la fuente es igual a la emisión de hidrocarburos emitidos a la atmósfera.

Ejemplo 2.3-3c. Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados

Continuando con el caso planteado en el ejemplo 2.3-3a. Para calcular las pérdidas por manejo de 600,000L de una mezcla de solventes utilizados, se parte de la siguiente información.

Q=	600,000.00	L
Componente	**x (frac peso liq)**	**componente**
1	0.09	Benceno
2	0.11	Cloroformo
3	0.05	Tetracloruro de carbono
4	0.07	Ciclohexano
5	0.68	heptano
Total	1	
Temp	298	K

Figura 61. Imagen de la hoja de cálculo con la información de composición de una mezcla de solventes cuyo manejo genera emisiones de COVs

Para poder realizar estos cálculos, adicionalmente se ha buscado información adicional, ésta se aprecia en la figura siguiente.

	Antoine			
	A	**B**	**C**	**PM**
Benceno	9.28069	2788.507	-52.36	78.00
Cloroformo	9.27523	2677.976	-45.75	119.36
Tetracloruro de carbono	9.34574	2860	-43.15	153.81
Ciclohexano	9.14099	2771.221	-50.287	84.00
heptano	9.27321	2919.943	-56.25	100.00

Figura 62. Imagen de la hoja de cálculo con la información consultada para el cálculo de emisiones por manejo de mezcla de solvente

Esta información consta de las constantes de la ecuación de Antoine para el cálculo de la presión de vapor y el peso molecular de cada componente.

A continuación se detalla la secuencia de cálculos tomando como ejemplo el benceno, considerado para este ejemplo como el componente número 1.

Se calculan las fracciones mol (Xi) de todos los componentes en el líquido, empleando la fracción peso del mismo (xi), y que fue dada anteriormente, para el caso del benceno el cálculo es como sigue (i=1):

$$X_i = \frac{x_i(\frac{1}{PM_i})}{\sum_1^n x_i(\frac{1}{PM_i})} = \frac{0.09(\frac{1}{78})}{0.09\left(\frac{1}{78}\right) + 0.11\left(\frac{1}{119.36}\right) + 0.05\left(\frac{1}{153.81}\right) + 0.07\left(\frac{1}{84}\right) + 0.68(\frac{1}{100})} = 0.1150$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, después se calcula la presión de vapor (real) de cada componente con la ecuación de Antoine, las constantes correspondientes (A, B y C) al componente y la temperatura en grados kelvin (T)

para el caso del benceno se tiene:

$$\mathrm{Pv_i} = 100\mathrm{e}^{\mathrm{A_i}-\mathrm{B_i}/(\mathrm{T}+\mathrm{C_i})} = 100\mathrm{e}^{9.28069-2788.507/(298+(-52.36))} = 12.6020\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo con el resto de los componentes, con los resultados anteriores se calcula la presión parcial de cada componente, usando la ley de Raoult, para el caso del benceno el cálculo es:

$$\mathrm{Pp_i} = \mathrm{X_i Pv_i} = 0.1150 * 12.6020\mathrm{kPa} = 1.4492\mathrm{kPa}$$

Se hace lo mismo para obtener las otras presiones parciales de los otros componentes para que al sumarlos se obtenga la presión de vapor de la mezcla (Pv_T), que es de 9.5207kPa. Ahora, suponiendo una mezcla ideal, las fracciones mol del gas corresponden a las fracciones de las diferentes presiones parciales respecto a la presión de vapor de la mezcla, para el caso del benceno el cálculo es:

$$Y_i = \frac{Pp_i}{Pv_T} = \frac{1.4492kPa}{9.5207kPa} = 0.1522$$

Se hace lo mismo para el resto de los componentes. Para calcular el peso molecular promedio (PM_{pro} de la mezcla (el vapor), se suman los productos de la multiplicación del peso molecular de cada componente por la fracción mol en el vapor de este mismo, el resultado es 102.536.

Ya con todos los datos previamente calculados, se estima la emisión total por el manejo del solvente, se recurre a la siguiente ecuación:

$$COVs = \frac{S(0.1203)Pv_T PM_{pro} Q}{T} = \frac{(1.45)(0.1203)(9.5207)(102.536)(600kL)}{298} = 342.86kg/año$$

En donde “S” es un factor de emisión obtenido para el tipo de operación de carga de la mezcla de solventes obtenido del manual técnico de estimación de emisiones para reciclado de solventes del “National Pollution Inventory” de Australia. (NPI, 2010) (Para este caso 1.45 para servicio normal de carga con chapoteo del manual técnico de estimación de emisiones para manejo de solventes). 0.1203 es un factor de conversión de unidades que incluye “kgmol*K/(kPa*1000L)”, la presión de vapor de la mezcla en kPa, el peso molecular promedio de los vapores en kg/kgmol y la carga del líquido (mezcla) en miles de litros.

Los resultados se condensan en la siguiente hoja de cálculo, en donde además se hicieron de forma automática dada la facilidad que proporciona este instrumento para de esta forma de estimación de emisiones.

Componente	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM avg	Em (kg/año)
1	0.114995349	12.6020	1.4492	0.1522	11.8725	52.19
2	0.09184873	26.1551	2.4023	0.2523	30.1170	86.51
3	0.032397802	15.3118	0.4961	0.0521	8.0142	17.86
4	0.083052196	12.9221	1.0732	0.1127	9.4687	38.65
5	0.677705923	6.0498	4.1000	0.4306	43.0637	147.65
Total		73.0407	9.5207	1.0000	102.5360	342.86

Figura 63. Imagen de la hoja de cálculo usada para resolver la estimación de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados

El uso del factor de emisión para la operación de carga evita tener que calcular coeficientes de transferencia de materia. En un ejemplo posterior se trabaja con éstos para dejar claro su uso en este tipo de cálculos.

Para este ejemplo, todas las emisiones se reportan en la tabla 2.3 ya que se generaron en la empresa y porque no se alcanza el umbral de emisión de las sustancias RETC (benceno, tetracloruro de carbono y cloroformo) que es de 1000kg/año, puesto que se tiene la especiación de los contaminantes se deben de reportar en otros.

Ejemplo 2.3-6. Cálculo de emisiones de un solvente mediante la estimación del coeficiente de transferencia de materia

En la industria en general, el uso de diversos compuestos químicos como solventes, insumos o materia prima es común. La estimación de factores de emisión es relativamente simple en comparación con el uso de modelos matemáticos que describen los fenómenos involucrados en la emisión del contaminante, en este caso, a la atmósfera, ya que requiere de más información y más detalle. Sin embargo, son capaces de proveer un estimado basado en las condiciones específicas del sitio y por ende, más preciso y exacto.

Para este ejemplo supóngase que se tiene, en alguna empresa, un recipiente en donde hay contenido metanol, con una superficie expuesta de 0.35m^2 a 296K y con un viento de 6.2km/h. Además se conoce la presión de vapor del metano, equivalente a 13.16kPa.

El cálculo del coeficiente de transferencia de masa entre la fase líquida y la gaseosa se hace usando la siguiente ecuación, proporcionada por el Manual Técnico de Estimación de Emisiones (para la manufactura de explosivos en este caso) publicado por el Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010):

$$K_{CH4} = \frac{0.00438(0.62138V_v)^{0.78}(18/PM_{CH4})^{1/3}}{3.2808}$$

Donde la K representa el coeficiente de transferencia de masa (en m/s), la "V" es velocidad, PM el peso molecular. Los subíndices especifican a que corresponde el valor de la variable. "CH_4" indica la especie, en este caso, metano, la "v" es viento (V_v es velocidad del viento promedio), "Tan" el tanque. La ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$K_{CH4} = \frac{0.00438\left(0.62138\left(6.2\frac{km}{h}\right)\right)^{0.78}\left(18/\left(\frac{32kg}{kgmol}\right)\right)^{1/3}}{3.2808} = 0.0032\frac{m}{s}$$

Ahora, se calcula la tasa de evaporación (emisión) del compuesto usando la siguiente ecuación:

$$\mathrm{E_{CH4}} = \frac{\mathrm{PM_{CH4}K_{CH4}A_{Tan}Pv_{CH4}}}{\mathrm{RT}} = \frac{\left(32\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{kgmol}}\right)\left(0.0032\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right)(0.35\mathrm{m^2})(13.16\mathrm{kPa})}{\left(8.314\frac{\mathrm{kPam^3}}{\mathrm{kgmolK}}\right)(296\mathrm{K})} = 1.89\mathrm{X}10^{-4}\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}}$$

Si se operó 8,000h en el año de reporte, entonces se emitieron 5,443.1552kg/año de metanol, que en este caso se reporta en la tabla 2.3 de la COA en "otros".

REGISTRO DE DESCARGAS (EMISIONES) A CUERPOS DE AGUA Y TRANSFERENCIAS DE CONTAMINANTES EN EL AGUA

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta Sección se reporta el consumo o aprovechamiento de agua y los contaminantes que se emiten o transfieren a ésta. Los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Cálculo del volumen de aprovechamiento de agua de proceso y de servicios auxiliares,
- Determinación de puntos de descarga de agua residual de todo el establecimiento,
- Identificación del destino del agua residual,
- Determinaciones de los volúmenes de todos los puntos de descarga,
- Identificación de los parámetros que se miden, y los que se deben medir, en cada descarga,
- Cálculo de las emisiones y transferencias anuales de contaminantes de las descargas de aguas residuales.

Notas

1. Para el caso de descargas de aguas de desecho al alcantarillado municipal, el reporte se hace para la entidad federativa correspondiente, cuando dicha entidad federativa recopile o solicite esta información, de no ser así, se tiene que hacer el reporte a la federación.
2. Para las empresas que captan agua de lluvia y la utilicen, deberán de manifestarlo en la tabla 3.1 como “otra” fuente de extracción para ser considerado en el balance de aguas de la empresa.
3. Si el agua de lluvia captada se mezcla con algún material contaminante o con corrientes de agua de desecho y/o con aguas de proceso, se deberá incluir en el balance del agua y reportarse la descarga en la tabla 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3.

Para elaborar esta sección la información requerida se puede obtener de los siguientes documentos:

Recuadro E. información requerida para reportar la Sección III de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	**Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo**
Tabla 3.1 Aprovechamiento	
Información que se solicita: fuentes de extracción de agua, número de título de concesión o asignación, región hidrológica, aprovechamiento anual	
Documentos de soporte y referencias: título de concesión o asignación de la fuente de extracción o abastecimiento de agua (CNA-01-003, CNA-01-008 o CNA-01-010),Contrato de abastecimiento de agua con el municipio o la delegación, recibo/factura del servicio de abastecimiento de agua.	
• Elección incorrecta de la región hidrológica de acuerdo a la ubicación del establecimiento	**Ejemplo 3.1** Registro y cálculo de consumos de agua

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
• Selección errónea de unidades	
Tabla 3.2.1 Descargas a bienes nacionales (emisión) y al alcantarillado (transferencias)	
Información que se solicita: tipo de descarga número de la descarga, procedencia de la descarga, destino de la descarga, nombre del cuerpo receptor de agua nacional, región hidrológica, tratamiento anual dentro del establecimiento	
Documentos de soporte y referencias: para emisión (descarga a cuerpo de aguas nacionales): permiso de descarga de aguas residuales (CNA-01-001), condiciones de descarga, gastos volumétricos de agua tratada; para transferencia (descarga al alcantarillado), permiso de descarga, gastos volumétricos de agua tratada.	
Reporte de descargas al alcantarillado como emisión, siendo estas transferencias	**Ejemplo 3.2.1** Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua
Tabla 3.2.2 Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Información que se solicita: volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales	
Documentos de soporte y referencias: Gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales sólo cuando se descarga a aguas nacionales	
• El volumen total de descarga no corresponde a la suma de descargas consideradas como emisiones • Descargas reportadas en unidades diferentes a metros cúbicos, lo que magnifica el valor de la descarga	**Ver abajo en este recuadro, la información para la tabla 3.2.3 de la COA**
Tabla 3.2.3 Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales	
Información que se solicita: parámetro, volumen, concentración y emisión de cada descarga emisión total anual	
Documentos de soporte y referencias: de descargas que se emiten; reportes trimestrales que incluyen gastos volumétricos, estudios de monitoreos de las aguas residuales, presentados a la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales. De descargas que se transfieren: declaraciones trimestrales y anuales que presentan en las oficinas autorizadas por la Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP), monitoreos de descargas de aguas residuales, gastos volumétricos de las descargas de aguas residuales.	
• El valor de la descarga no corresponde a las unidades de volumen (litros/año), concentración de cada contaminante (mg/litro) y emisión de cada contaminante (mg/año) • Omisión del reporte de parámetros normados para algunas descargas reportadas en la tabla 3.2.1 • Confusión en el reporte entre concentración y emisión • Error en el cálculo de emisión para cada contaminante • No se suman las emisiones de cada contaminante de todas las descargas, para obtener la emisión total anual • Cálculo incorrecto en la conversión de unidades al momento de reportar la emisión total anual	**Metodología general 3.2.2** para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA **Criterios para el reporte** de contaminantes en descargas de agua residuales cuando se tienen valores por debajo del límite de detección **Algoritmo 3.2.3-1** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Ejemplo 3.2.3-1a** Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas **Figura 61** Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales. (parámetros de la NOM-002-SEMARNAT-1996) **Figura 62** Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas. **Ejemplo 3.2.3-1b** Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
	concentración de cada uno **Ejemplo 3.2.3-2** Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

Metodologías y memorias de cálculo

Tabla 3.1 Aprovechamiento o uso de Agua

En esta tabla se tiene que incluir cuánta agua se tomó de cada fuente (pozos, red de agua, etc.). Para obtener este dato, por lo general es suficiente con sumar los consumos parciales cuidando las unidades. Se sugiere llevar una hoja de cálculo en donde se pueda registrar adecuadamente el agua que se consume por tipo de fuente, de preferencia en metros cúbicos.

Ejemplo 3.1 Registro y cálculo de consumos de agua

Para una empresa del sector, se calcula el consumo de agua partiendo de los pagos de los consumos tomados de la red de suministro, los volúmenes de extracción de agua subterránea y superficial, la siguiente figura resume la información de la empresa.

Período de tiempo	Superficial m3	Subterránea m3	Red m3
enero	1,363		246
febrero	1,556		281
marzo	1,473		285
1er trimestre	4,392	0	812
2do trimestre	3,465	16,721	865
3er trimestre	3,753	13,422	722
4to trimestre	3,442	14,234	852
Totales	15,052.00	44,377.00	4,063.00

Figura 64. Imagen de la hoja de cálculo usada para recopilar la información de consumos de agua del ejemplo de cálculo de éstos. El resultado es la suma en cada caso.

Nota: La fila del 1er trimestre es la suma de los consumos por meses, se presenta así porque en algunos casos se tienen notas, facturas, permisos o mediciones de consumos por meses.

Para los datos en litros se hizo la conversión a metros cúbicos (dividir entre 1,000), y el resto fue sumar cada consumo.

Apartado 3.2 Descarga de aguas residuales

Tabla 3.2.1 Descarga a cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales (emisión) y alcantarillado (transferencia)

En la presente, se debe capturar la información que permita identificar en donde se realizan las descargas de agua residual, y en función de esto, definir si se trata de emisiones (cuando se envían a aguas o bienes nacionales) y/o transferencias (cuando se envían al alcantarillado); así como el tipo de tratamiento recibido y la cantidad de agua tratada dentro del establecimiento.

Para calcular las cantidades a reportar, la metodología más usada es la de registrar y sumar los volúmenes de agua tratada a lo largo del tiempo (un periodo anual de actividades), apoyándose en documentos y mediciones sobre las mismas.

Ejemplo 3.2.1 Registro y cálculo de volúmenes de las descargas de agua

Partiendo de la información de pago de derechos de descargas de aguas residuales que se emiten (para riego) de una empresa del sector, de las descargas a un cuerpo superficial y del medidor de descargas de aguas residuales que se transfieren (al alcantarillado), se construyó la siguiente hoja de cálculo que se aprecia en la siguiente figura.

Agua para Riego

Trimestre	1ero	2do	3ero	4to	Total anual
Descarga (m^3)	152	201	110	114	577

Agua descargada a un cuerpo superficial de agua

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	130	134	121	98	77	88
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	143	155	67	75	113	131
Tota	1,332					

Agua descargada a las alcantarillas

Mes	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Descarga (m^3)	119	101	88	73	64	69
Mes	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Descarga (m^3)	77	80	45	65	70	75
Tota	926					

Figura 65. Imagen de la hoja de cálculo usada para el cálculo de los volúmenes de descargas de agua

Los totales corresponden a la suma de las descargas y transferencias de cada

periodo de tiempo, se cuidó que los datos ingresados en la hoja cálculo tuvieran las mismas unidades.

Tabla 3.2.2 Volumen total anual de descargas de aguas residuales en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales

Tabla 3.2.3 Emisiones y transferencias anuales de las descargas de aguas residuales

En estas tablas, se tiene que capturar la información que identifica los volúmenes de las descargas y contaminantes presentes en las descargas de agua residual, los cuales se emiten (a aguas o bienes nacionales) o se transfieren (al alcantarillado).

Para obtener el requerimiento de la tabla 3.2.2, el volumen total anual de descargas debe de corresponder a la suma los volúmenes de agua residual, pero sólo de las descargas que se vertieron en cuerpos receptores que sean aguas o bienes nacionales en un periodo anual de actividades, para ello, los documentos y mediciones sobre las mismas, son la fuente principal de información.

Para poder obtener el volumen de cada descarga, requerido por la tabla 3.2.3 se tienen que estimar básicamente igual que para la tabla 3.2.1. Para poder calcular la emisión o transferencia de contaminantes presentes en el agua, hay que considerar que éstas podrían reportarse en la tabla 5.2 por lo que se debe de hacer la misma consideración que se expuso para la tabla 2.3, misma que se muestra a continuación.

Metodología general 3.2.2. para el reporte de la información en las diferentes tablas del formato de la COA

Dada la estructura de la COA es importante saber en donde reportar la información, esta metodología es básicamente la misma que la 2.3, se sugiere revisarla junto con la 5.2 para tener más claridad sobre este importante aspecto del reporte de la COA.

El resto de los algoritmos y ejemplos presentes para esta tabla, apoyan en la elaboración de los cálculos que es necesario hacer antes de evaluar en dónde reportar la información.

Por lo general, en el cálculo de emisiones y transferencia de contaminantes presentes en el agua, se parte de mediciones directas, mismas que en ocasiones reportan valores por debajo del límite de detección (del método analítico de laboratorio), por lo que la SEMARNAT ha establecido criterios al respecto, mostrados a continuación. Posteriormente se muestran los ejemplos y algoritmos de cálculo relacionados con la medición directa, aunque también pueden hacerse por cualquier otra metodología (modelos matemáticos, balance de materia, factores de emisión, etc.) siempre y cuando esté justificado.

Criterios para el reporte de contaminantes en descargas de agua residuales

cuando se tienen valores por debajo del límite de detección

Para estimar las emisiones al agua de contaminantes que presentan valores por debajo del límite de detección en los monitoreos realizados, el establecimiento debe usar un juicio razonable sobre la presencia y cantidad de contaminante, basado en la mejor información disponible. Una señal de que la cantidad de químico está por debajo del límite de detección no es equivalente a afirmar que el producto químico no está presente.

Se consideran los siguientes criterios para el reporte de contaminantes en descargas de aguas residuales:

a) Si todos los monitoreos para una sustancia química están por debajo del límite de detección y sin embargo se tiene conocimiento de que el químico está presente, esto es cuando el establecimiento tiene dentro de sus insumos la sustancia de referencia o esta se produce o maneja dentro del proceso, deberá emplearse y reportarse una concentración equivalente a la mitad del límite de detección.

b) Si todos los monitoreos para una sustancia química reportan un valor por debajo del límite de detección del método analítico y no existe ninguna posible fuente de la sustancia química en el proceso, se podrá emplear un valor de cero para el reporte y estimación de las emisiones.

c) Si un establecimiento genera una descarga de agua residual, la cual a su vez proviene de una corriente de alimentación al establecimiento y de acuerdo a los muestreos realizados por un laboratorio acreditado esta alimentación contiene de fondo una concentración de un contaminante. El establecimiento sujeto a reporte de la COA deberá estimar y reportar las emisiones considerando la contribución del contaminante generada por sus operaciones. El establecimiento deberá presentar los resultados de los monitoreos en formato impreso ante la SEMARNAT en conjunto con su COA, así como las memorias de cálculo empleadas en la estimación de las emisiones.

d) Si los monitoreos de una descarga de agua residual cuentan con al menos un valor de concentración por encima del límite de detección para el contaminante a reportar. En el cálculo del valor promedio de la concentración del contaminantes, deberá considerarse para los valores que se reportaron por debajo del límite de detección un valor de concentración equivalente al límite de detección y para los valores por encima del límite de detección deberá emplearse el valor numérico reportado en el monitoreo.

Algoritmo 3.2.3-1. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Dado que las normas en materia de agua piden una serie de parámetros ya incluidos en la COA, cada empresa tendrá que tomar muestras de sus descargas (transferencias o emisiones), para hacer determinaciones de cada parámetro (que

aplique a su caso), ya que la concentración a reportar en la COA debe ser el promedio aritmético de las concentraciones determinadas en el período de reporte. Este algoritmo, corresponde al cálculo de un promedio aritmético común (igual que el usado para el requerimiento de tabla 2.2).

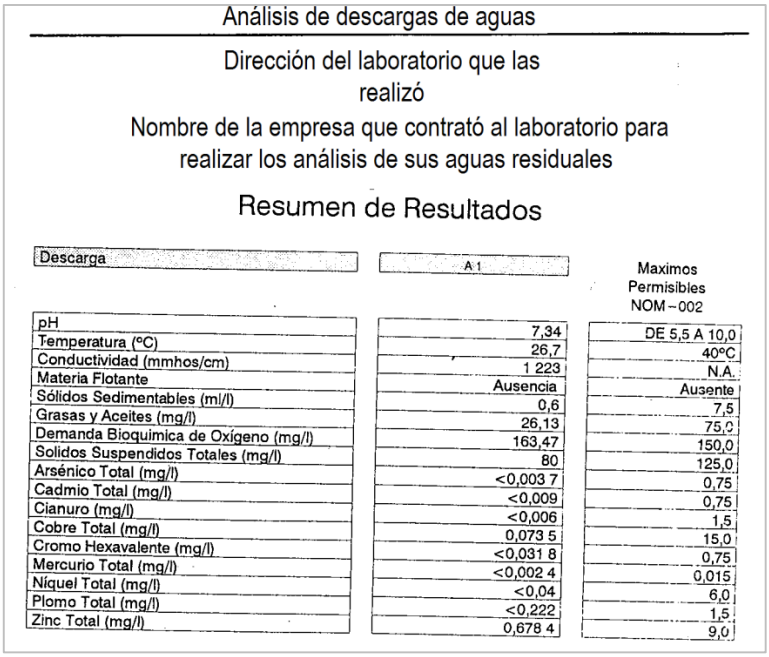
Esta metodología corresponde a un promedio aritmético común.

1. Tomar la información del laboratorio o estudio de aguas residuales de la empresa, para auxiliarse en el cálculo, se puede utilizar una hoja de cálculo simple con los campos adecuados para la tabla 3.2.3.

2. Puesto que el programa (software de reporte de la COA) solo pide el promedio (no los monitoreos), solo se tiene que sumar cada medición y dividir el total entre en número de mediciones, cuidando que la información corresponda al punto reportado y que las unidades sean las mismas.

Ejemplo 3.2.3-1ª. Cálculo del promedio de concentraciones por mediciones directas

Para calcular los promedios de mediciones que se necesita ingresar a la tabla 3.2.3 se parte de la información de los estudios de transferencias (para este caso). Supóngase una empresa del sector, cuenta con el siguiente análisis de laboratorio y éste es el adecuado para tomar la información.



Análisis de descargas de aguas

Dirección del laboratorio que las realizó

Nombre de la empresa que contrató al laboratorio para realizar los análisis de sus aguas residuales

Resumen de Resultados

Descarga	A 1	Maximos Permisibles NOM – 002
pH	7,34	DE 5,5 A 10,0
Temperatura (°C)	26,7	40°C
Conductividad (mmhos/cm)	1 223	N.A.
Materia Flotante	Ausencia	Ausente
Sólidos Sedimentables (ml/l)	0,6	7,5
Grasas y Aceites (mg/l)	26,13	75,0
Demanda Bioquímica de Oxígeno (mg/l)	163,47	150,0
Solidos Suspendidos Totales (mg/l)	80	125,0
Arsénico Total (mg/l)	<0,003 7	0,75
Cadmio Total (mg/l)	<0,009	0,75
Cianuro (mg/l)	<0,006	1,5
Cobre Total (mg/l)	0,073 5	15,0
Cromo Hexavalente (mg/l)	<0,031 8	0,75
Mercurio Total (mg/l)	<0,002 4	0,015
Níquel Total (mg/l)	<0,04	6,0
Plomo Total (mg/l)	<0,222	1,5
Zinc Total (mg/l)	0,678 4	9,0

Figura 66. Imagen de una hoja de un estudio de caracterización de aguas residuales

En la presente se observa que se determinan las concentraciones de los parámetros pedidos por la NOM-002-SEMARNAT-1996.

La información presente en un estudio como éste, se ha concentrado en una hoja de cálculo que incluye las operaciones, misma que se muestra en la figura a continuación.

					Monitoreos					
Descarga	Norma app	Parámetro normado	Valor max perm	unidad	1	2	3	4	Promedio	unidad
A1	NOM-002	pH	5.5 a 10		7.34	7.55	6.81	7.33	7.2575	
A1	NOM-002	Conductividad	NA	mmhos/cm	1223	1211	1145		1193	mmhos/cm
A1	NOM-002	Temp	40	C	26.7	27	26.3		26.666667	C
A1	NOM-002	Materia Flot	Ausente	mg/l	0	0			0	mg/l
A1	NOM-002	Sólidos Sed	7.5	mg/l	0.6	0.2	0.3		0.3666667	mg/l
A1	NOM-002	Grasas y aceites	75	mg/l	26.13	24.8			25.465	mg/l
A1	NOM-002	DBO	150	mg/l	67.55	59.45			63.5	mg/l
A1	NOM-002	SST	125	mg/l	83	87	85		85	mg/l
A1	NOM-002	As total	0.75	mg/l	0.21	0.12	0.15	0.13	0.1525	mg/l

Figura 67. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora (sugerida) para el registro de contaminantes normados presentes en las descargas de agua residual y cálculo de los promedios de concentraciones medidas

Las operaciones son automáticas, para el caso del As total el promedio corresponde a (0.21+0.12+0.15+0.13)/4=0.1525mg/l.

Nota: El ejemplo de certificado de análisis mostrado contiene cantidades en el orden de magnitud de los estudios reales.

Ejemplo 3.2.3-1b. Cálculo de la emisión del contaminante a partir de los promedios de la concentración de cada uno

Una vez que se tienen las concentraciones promedio de cada contaminante o parámetro, se calcula la emisión de esa descarga en particular, para esto es necesario ingresar el volumen de dicha descarga en litros por año, (verificar que este sea correspondiente con el dato ingresado en la tabla 3.2.1) y multiplicarlo por la concentración en mg/L.

Una vez obtenida la emisión por cada descarga, se suman las contribuciones por parámetro o contaminante de todas las descargas para obtener la emisión total anual (al agua) de dicho contaminante.

Tomando la información del ejemplo anterior, la concentración del arsénico fue de 0.1525mg/L, si el flujo de la descarga en el año de reporte fue de 1,332m^3, la emisión de As de esa descarga fue de (0.1525mg/L)(1,332m^3/año)(1000L/m^3)=203,130mg emitidos al agua en el periodo correspondiente. Se hace lo mismo para el resto de los contaminantes.

Ahora supóngase que se tienen otras 2 descargas con volúmenes de 13,500m^3 y 30,000m^3 y con concentraciones promedio de As de 0.1223mg/L y 0.0755mg/L. El cálculo es igual para cada caso, siendo la emisión de cada una de estas descargas de 1,651,050mg/año y 2,265,000mg/año. Por lo tanto, la emisión total al agua de la empresa es la suma, que corresponde a 4,119,180mg/año. Puesto que se rebasa el umbral de emisión (de 1kg/año) para esta sustancia RETC, la emisión se debe de reportar en la tabla 5.2, en caso contrario se reporta en la tabla 3.2.3.

A través del software de la COA solo se necesita capturar el volumen por descarga y la concentración promedio por cada contaminante. Realizar el cálculo (de la emisión) por otro medio (una hoja de cálculo por ejemplo) es útil en caso de un parámetro RETC (por ejemplo metales y sus compuestos) para poder decidir si se reporta en esta tabla o en la 5.2, de igual forma como se hizo con aquellos contaminantes RETC de la tabla 2.3.

Balance de materiales

En muchas plantas, se puede dar el caso de tomar el agua para enfriar algún equipo y posteriormente, devolverla a la fuente con unos grados más de temperatura y probablemente con una concentración de contaminantes ligeramente diferente a la del agua de entrada, en parte por la adición de contaminantes durante el uso de esta agua y en otra por la disminución del volumen de ésta por alguna causa como pérdidas por evaporación.

Nota: el algoritmo general para realizar balances de materiales es el mismo que el mostrado para la tabla 2.3.

Ejemplo 3.2.3-2. Balance de materiales en contaminantes presentes en agua de entrada vs agua de salida

En una empresa del sector, se hizo un balance de materiales para determinar, a partir de los análisis de laboratorio del agua de entrada y de salida, la cantidad de contaminantes agregados durante su uso. En la siguiente figura, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con las concentraciones, los flujos y los cálculos ya realizados.

	Entrada		Salida			
	Vol (L/año)	6,345,675	Vol (L/año)	5,711,108		
Contaminante	Conc. mg/L	mg/año	Conc. mg/L	Emi mg/año	Diferencia	Umbral mg
Temp	20.00		28.00		8	
Grasas y aceites	0.000000	0	0.000018	103	103	
As total	0.430000	2,728,640	0.623301	3,559,738	831,097	1,000,000.00
Cd total	0.560000	3,553,578	0.657322	3,754,039	200,461	1,000,000.00
CN total	1.210000	7,678,267	1.387742	7,925,546	247,279	1,000,000.00
Cu total	3.550000	22,527,146	3.959794	22,614,810	87,664	1,000,000.00
Cr hexa	0.000550	3,490	0.000767	4,381	891	1,000,000.00
Hg total	0.000400	2,538	0.000512	2,926	388	1,000,000.00
Ni total	2.790000	17,704,433	3.119963	17,818,443	114,010	1,000,000.00
Pb total	0.880000	5,584,194	0.987217	5,638,100	53,906	1,000,000.00
Zn total	2.340000	14,848,880	2.612371	14,919,533	70,654	1,000,000.00

Figura 68. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para recopilación de información y para el cálculo del balance de materiales contaminantes presentes en

el agua

Las mediciones de las concentraciones a la entrada y salida provienen del laboratorio, los flujos de entrada y salida fueron determinados por cálculos de ingeniería que se hacen considerando lo siguiente: conociendo las características del equipo en donde se utilizó el agua de enfriamiento, se calcula la carga térmica transferida al agua y con la diferencia de temperaturas de ésta, se estima el volumen de agua de entrada, para el volumen del agua de salida se estima la cantidad de pérdidas por evaporación.

La estimación de la masa de cada contaminante es la multiplicación de los flujos por las concentraciones. Una vez que se tienen los resultados de la masa a la entrada y la salida, se restan (salida menos entrada) y se determina la cantidad de contaminantes “aportados” por el proceso. Si esta diferencia es mayor al umbral, la información se carga en la tabla 5.2, y no en la tabla 3.2.3, para este caso ningún contaminante se reporta en la tabla 5.2.

Nota 2: Las diferencias que se obtienen pueden deberse a pequeños aportes del proceso pero también al margen de error de los métodos de medición.

Nota 3: En un caso real, el balance tiene que ser tan complejo como se necesite, considerando las unidades, etapas, salidas y entradas propias de una instalación. Este ejemplo supone un uso simple del agua (tal vez una etapa de lavado o agua de enfriamiento de un solo paso).

Nota 4: Supóngase, solo para este ejemplo, que no existen estos mismos contaminantes en emisiones al aire, ni en residuos peligrosos, ni hubo operación anormal (paros, arranques, accidentes) que los generara (si no fuera el caso, entonces se tendrían que sumar al análisis estos datos para determinar en donde se reportarían, como lo indica la metodología 5.2 y 2.3 de este documento).

REGISTRO DE LA GENERACIÓN, MANEJO Y TRANSFERENCIA DE RESIDUOS PELIGROSOS

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se reportan los Residuos Peligrosos Generados, su almacenamiento y manejo. Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Conocer cuáles son los residuos peligrosos que genera el establecimiento,
- Conocer la lista de residuos peligrosos registrados ante la SEMARNAT,
- Determinar si durante el año de reporte, se generaron nuevos residuos peligrosos,
- Calcular la cantidad de residuos generados y almacenados durante el año de reporte (bitácora del almacén temporal de residuos peligrosos),
- Calcular la transferencia de residuos peligrosos durante el año de reporte (manifiestos de entrega, transporte y recepción de residuos peligrosos),
- Conocer el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento,
- Para el caso de las empresas que utilizan los servicios de centros de acopio, conocer el nombre del segundo transportista (quien lleva los residuos del centro de acopio al destino final) y el destino final de los residuos peligrosos transferidos por el establecimiento.

Para la correcta elaboración de esta sección, es importante recordar que existen varias tablas presentes en el instructivo para la elaboración de la COA (en el programa de reporte se activan al seleccionar la identificación o clave del residuo en la sección IV de la COA), con información de diferentes Normas Oficiales Mexicanas que clasifican las diferentes categorías de residuos peligrosos, como se puede ver en el siguiente recuadro:

Recuadro 15. Catálogo de claves del Instructivo para la elaboración de la COA

Tabla	Contenido de la tabla o listado	
4.5	Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Residuos Peligrosos y Suelos Contaminados.	
4.9a	Clasificación de Residuos Peligrosos NOM-052-SEMARNAT-2005	
	Listado 1	Clasificación de residuos peligrosos por fuente específica
	Listado 2	Clasificación de residuos peligrosos por fuente no específica
	Listado 3	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos agudos)
	Listado 4	Clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxicos crónicos)
	Listado 5	Clasificación por tipo de residuos, sujetos a condiciones particulares de manejo
4.9b	Residuos peligrosos y productos usados, caducos, retirados del comercio o de desecho, sujetos a planes de manejo	
4.9c	Clave del tipo genérico para la identificación del residuo peligroso	
4.10	Procesos típicos de reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final de residuos	

Tabla	Contenido de la tabla o listado
4.11	Clave y clasificación de suelos a tratar
4.12	Clave y clasificación de los procesos de tratamiento de suelos contaminados

Además, la principal fuente de información son los documentos tramitados en materia de residuos peligrosos y/o sitios contaminados que se muestran en el siguiente recuadro:

Recuadro F. Información requerida para reportar la Sección IV de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 4.1 Registro de generación y transferencia de Residuos Peligrosos	
Información que se solicita: nombre y número de registro como generador, identificación del residuo, generación anual del residuo, área de generación, modalidad de manejo, plan de manejo, número de autorización o actividades de las condiciones particulares de manejo, transferencia de residuos peligrosos generados	
Documentos de soporte y referencias: registro como generador de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-017-A/B), NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos, bitácoras de residuos peligrosos y sitios contaminados (SEMARNAT-07-027-A/C/D) y manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032)	
• Reportan las cantidades de generación y transferencia de residuos en unidades diferentes a las de masa • Incoherencia en la trazabilidad de los residuos generados: si se transfirieron, están almacenados o se manejaron dentro del establecimiento • Las empresas transportistas o de destino final no cuentan con autorización de la SEMARNAT o las autorizaciones no están vigentes	**Figura 64** Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos. **Estimación** de la masa del residuo mediante el pesado directo, por promedios, por volumen **Ejemplo 4.1-1** Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa generadora **Ejemplo 4.1-2** Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos de una empresa tratadora que efectuó transferencias de éstos
Tabla 4.2 almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento	
Información que se solicita: número de almacén, tipo de almacenamiento, características del almacén, residuos peligrosos almacenados, tiempo máximo de almacenamiento	
Documentos de soporte y referencias: bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), características físicas de la instalación para el almacenamiento de residuos peligrosos. Cuando aplique: Oficio de prórroga para el almacenamiento de residuos peligrosos	
El periodo de almacenamiento es mayor a 3 meses y no existe documento oficial de prórroga de almacenamiento	**Ejemplo 4.2-1** Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días
Tabla 4.3 manejo de residuos peligrosos	
Información que se solicita: actividad que realiza el establecimiento, número de identificación de la empresa generadora de residuos peligrosos, identificación del residuos, nombre y número de la autorización del transportista, modalidad de manejo, total manejado, nombre y No. de autorización de la empresa de destino final	
Documentos de soporte y referencias: Manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de residuos vigentes	
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no	**Figura 71** Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
existen o no están vigentes. • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros **Consideraciones especiales** para el llenado de la tabla 4.3
Tabla 4.4 Informe de atención a recomendaciones realizada a Planes de Manejo de Residuos Peligrosos	
Información que se solicita: recomendaciones, metas, indicadores, avance de metas, atención a las recomendaciones, justificación de acciones diferentes a las recomendaciones	
Documentos de soporte y referencias: plan de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-024-A/B/C/D), recomendaciones del plan de manejo, programa o acciones de cumplimiento de las recomendaciones	
• Hay omisión del seguimiento a las recomendaciones del plan de manejo • No se realizan las aclaraciones cuando no se da cumplimiento a las recomendaciones respectivas	
Tabla 4.5 Tratamiento de suelos contaminados	
Información que se solicita: número de identificación de la empresa prestadora de servicio, ubicación del sitio contaminado y modalidad del tratamiento, clave del suelo a tratar, tipo de tratamiento, total de tratamiento, nombre y número de autorización del transportista, nombre y número de autorización del destino final	
Documentos de soporte y referencias: manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), bitácora de residuos peligrosos, manifiestos de registro de actividades de manejo de residuos peligrosos (SEMARNAT-07-032), autorizaciones de manejo de suelos contaminados y materiales semejantes a suelos contaminados vigentes	
• Los números de autorización especificados por el establecimiento no existen o no están vigentes • El servicio que presta la empresa de manejo, no corresponde con el especificado en la autorización de la SEMARNAT	

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

Tabla 4.1. Registro de generación de residuos peligrosos

En esta tabla se captura la información referente a los residuos peligrosos generados en la empresa, ésta deberá de contratar a terceros autorizados por la SEMARNAT para manejarlos o transferirlos a otra empresa que los utilice como insumos dentro de un plan de manejo.

Las empresas generadoras que manejen sus RPs dentro de su establecimiento reportan la generación en la 4.1 y el manejo en la 4.3 solo cuando el manejo incluya reciclaje y/o tratamiento, éstas no tienen número de autorización sino el número de oficio, mismo que se captura en la parte superior de la tabla 4.3, (no en la columna que se observa a la derecha).

Cuando la empresa que maneja los residuos es parte de la misma empresa o consorcio pero está dada de alta con otra razón social, entonces, cada una reporta una COA, la empresa generadora reporta la tabla 4.1 y la tratadora la 4.1 y la 4.3.

Para el caso de las empresas tratadoras, en esta tabla deben de reportar los residuos que generen las actividades que éstas realicen, como pueden ser aquellos derivados del mantenimiento de sus instalaciones, los generados por sus procesos de tratamiento etc.

Para la estimación de las cantidades a reportar existen varias metodologías, generalmente las utilizadas son muy simples (pesado directo del RP, promedios de contenedores), aunque en estricto sentido se puede usar cualquiera (factores de emisión, balances de materiales, datos históricos, modelos matemáticos etc.), a continuación se presentan metodologías para los casos más comunes.

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.1 de la COA (de ser necesario) como la mostrada en la siguiente figura:

	Transferencia de los residuos		Idnetificación del residuo										Generación				
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento	Plan de manejo	# Autorizacion Plan de Manejo
Automotriz de México	29-Ene-09	23-May-09	RP7/17				X							5,267	kg	CM	CP1	NA
Automotriz de México	05-Feb-09	01-Ago-09	RP7/17				X							5,453	kg	CM	CP1	NA
Automotriz de México	20-Mar-09	22-Jul-09	RP7/17				X							3,876	kg	CM	CP1	NA
Automotriz de México	15-Abr-09	05-Sep-09	RP7/17				X							3,799	kg	CM	CP1	NA
Automotriz de México	22-Jun-09	03-Nov-09	RP7/17				X							2,349	kg	CM	CP1	NA

Figura 69. Imagen de una hoja de cálculo usada como bitácora de registro de la generación de residuos peligrosos. Nota: La empresa “Automotriz de México” servirá en los ejemplos de esta sección

Si se tienen varios lotes del mismo residuo, se puede hacer que la hoja de cálculo que los sume y/o haga las conversiones de unidades necesarias para que se tengan las cantidades totales listas para ingresarse al formato de la COA.

Estimación de la masa del residuo mediante el pesado directo

Se dan casos, en los que la empresa que maneja los residuos peligrosos, necesita del peso de éstos (muchas veces incluido el peso del contenedor) por lo que la empresa generadora o ambas realizan el pesado de todos los contenedores (tambos de 200 litros de capacidad por ejemplo), para este caso, solo es necesario consultar los certificados y documentos donde se registre esta información.

Estimación por promedios

Si se tienen varias unidades o contenedores de residuos peligrosos y no se pueden pesar todas las unidades, se toma una muestra representativa del total y se pesa cada uno de los contenedores, la suma total se divide entre el número de contenedores y el resultado se multiplica por el total de contenedores.

Estimación por volumen (para líquidos)

Si se conoce la densidad del residuo (por ejemplo, aceite hidráulico) y el volumen del contenedor, se calcula la masa multiplicando estas dos cantidades, adicionalmente se puede conocer el peso del contenedor vacío el que debe de sumarse, una vez conocido el peso estimado de cada contenedor, se multiplica por el número de contenedores para obtener la masa total del residuo.

⚠ Para registrar la modalidad de manejo, se deben de tener en cuenta los siguientes términos con la finalidad de evitar confusiones:

Disposición final es la acción de depositar o confinar permanentemente los residuos en sitios e instalaciones, cuyas características permitan prevenir su liberación al ambiente y las consecuentes afectaciones a la salud de la población y a los ecosistemas y sus elementos. La disposición final de residuos peligrosos puede realizarse en confinamiento controlado y/o confinamiento en formaciones geológicamente estables.

Por otra parte el reciclaje es la transformación de los residuos, a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico, evitando así su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas sin perjuicio para la salud, los ecosistemas o sus elementos; mientras que co-procesamiento es la integración ambientalmente segura de los residuos generados por una industria o fuente conocida, como insumo a otro proceso productivo.

Tabla 4.1. Registro de transferencia de residuos peligrosos

En esta segunda parte de la tabla 4.1 se debe de identificar claramente qué cantidad y tipo de residuos se generaron en qué año y la cantidad de éstos que salieron en el año de reporte, para hacerlo se tiene que hacer un balance de materiales apoyándose en las fechas de entrada y salida de residuos peligrosos. No olvidar que aquí se anotan los residuos transferidos que se generaron dentro de la instalación.

A continuación se presenta un ejemplo del balance mencionado, Puesto que éste es igual tanto para empresas generadoras, generadoras que tratan sus propios residuos y tratadoras (o prestadoras de servicios de manejo) que tratan o transfieren residuos que ellas mismas generan, el ejemplo presente es útil y sirve de contexto al resto de los de esta sección.

Ejemplo 4.1-1. Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, para determinar la cantidad de transferencia anual de una empresa generadora

En la siguiente figura se resume la información colectada del almacén de residuos peligrosos de RPs generados en la instalación de la empresa generadora (en este caso, la empresa “Automotriz de México”), así como el balance por año de entradas y salidas (parte de abajo) de la misma.

	Transferencia de los residuos		Idnetificación del residuo										Generación		
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento
Automotriz de México	29-Ene-09	23-May-09	RP7/17				X							5,267	kg	CM
Automotriz de México	05-Feb-09	01-Ago-09	RP7/17				X							5,453	kg	CM
Automotriz de México	20-Mar-09	22-Jul-09	RP7/17				X							3,876	kg	CM
Automotriz de México	15-Abr-09	05-Sep-09	RP7/17				X							3,799	kg	CM
Automotriz de México	22-Jun-09	03-Nov-09	RP7/17				X							2,349	kg	CM
Automotriz de México	30-Ago-09	10-Ene-10	RP7/17				X							2,822	kg	CM
Automotriz de México	08-Sep-09	13-Feb-10	RP7/17				X							4,098	kg	CM
Automotriz de México	27-Oct-09	02-Abr-10	RP7/17				X							5,891	kg	CM
Automotriz de México	11-Dic-09	29-May-10	RP7/17				X							4,889	kg	CM
Automotriz de México	05-Ene-10	03-Jul-10	RP7/17				X							5,236	kg	CM
Automotriz de México	12-Feb-10	03-Dic-10	RP7/17				X							5,679	kg	CM
Automotriz de México	12-Feb-10	31-Dic-10	RP7/17				X							5,367	kg	CM
Automotriz de México	05-May-10	31-Dic-10	RP7/17				X							5,278	kg	CM
Automotriz de México	07-Ago-10		RP7/17				X							8,975	kg	CM

TOTALES	Transferencia de los residuos		Idnetificación del residuo										Generación		
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Clave del residuo	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Cantidad	Unidad	Forma de almacenamiento
Automotriz de México	2009	2009	RP7/17				X							20,744	kg	CM
Automotriz de México	2009	2010	RP7/17				X							17,700	kg	CM
Automotriz de México	2010	2010	RP7/17				X							21,560	kg	CM

Figura 70. Imagen de la hoja de cálculo con información y cálculos sobre la generación y transferencia de residuos de la empresa “Automotriz de México” usada como ejemplo

En la parte de arriba se observan las entradas y salidas de un tipo de residuo peligroso, que para este caso son aceites gastados utilizados en operaciones de tratamiento térmico de metales de la empresa “Automotriz de México”, con la fecha correspondiente.

Para calcular el balance por año, se suman todos aquellos residuos que sean compatibles con el criterio de fechas (la hoja lo hace automáticamente en este caso), por ejemplo, para los residuos generados en el 2009 y transferidos ese mismo año solo se toman en cuenta los 5 primeros valores (obsérvese las fechas), es decir 5,2676+5,453+3,876+3,799+2,349 = 20,744kg, se hace lo mismo con los dos casos siguientes.

Si el año de reporte es el 2010, entonces de esta base de datos se toman para la COA los residuos transferidos en 2010 que se generaron en 2009 (17,700 kg) y los residuos generados en 2010 que se transfirieron en 2010 (21,560 kg).

El último lote de residuos no tiene fecha de salida porque todavía no salen del almacén, mismo que al ser transferido (en el 2011) se verá reflejado al reportar ese año en el 2012.

Nota: Al tener más de 6 meses en el almacén de RP, se debe contar con un permiso de la SEMARNAT para fines de este ejemplo.

Nótese como es que dos entradas de RPs tienen la misma fecha de entrada pero diferente fecha de salida, esto es porque un lote entró en la fecha 12-feb-10 pero solo una parte de éste salió el 3-dic-10 mientras que otra se quedó en el almacén.

La información de los transportistas, centros de acopio y empresa tratadora también se han incluido para este ejemplo, en la figura siguiente se ve muestran las celdas de la hoja de cálculo usada que contienen esta información.

	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
Automotriz de méxico	29-Ene-09	23-May-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	05-Feb-09	01-Ago-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	20-Mar-09	22-Jul-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	15-Abr-09	05-Sep-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	22-Jun-09	03-Nov-09	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	30-Ago-09	10-Ene-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	08-Sep-09	13-Feb-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	27-Oct-09	02-Abr-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	11-Dic-09	29-May-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	05-Ene-10	03-Jul-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	12-Feb-10	03-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	12-Feb-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	05-May-10	31-Dic-10	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	07-Ago-10					
TOTALES	Transferencia de los residuos					
Nombre y #Reg generador	Año de gen	Año de salida	Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. De la empresa que maneja o exp los RPs
Automotriz de méxico	2009	2009	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	2009	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México
Automotriz de méxico	2010	2010	TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	TREPESA de México

Figura 71. Imagen de la hoja de cálculo con la información de los transportistas, centro de acopio y empresa tratadora contratada por la empresa generadora de residuos “Automotriz de México” usada para estos ejemplos

Como se ve en el ejemplo, la empresa tratadora, contratada por “Automotriz de México” para hacer el tratamiento de sus residuos es “TREPESA de México” la cual tiene que hacer consideraciones adicionales para reportar la generación de RPs y sus transferencias, el siguiente ejemplo lo muestra.

Ejemplo 4.1-2. Registro y balance de entradas y salidas de residuos peligrosos, de una empresa tratadora que efectuó transferencias de éstos

Los RPs de la empresa Automotriz de México son enviados a la empresa “TREPESA de México”, misma que también genera y transfiere residuos, la siguiente figura muestra la información para este ejemplo que explica cómo lidiar con los diferentes casos de “transferencias” de RPs.

Indentificación del generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida o	Nombre de la instalación receptora	ID del residuo	Masa total del RP	U	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M	Área de generación
TREPESA de México	23-Jun-09	07-Jul-09	TREPESA de México pt8	RP7/55	10	ton				X	X						Cámara de cen
TREPESA de México	05-May-09	06-May-09	no aplica	RP4/20	394	kg								X			Torre D
Automotriz de méxico	26-May-09	29-May-09	TREPESA de México pt6	L6	5,267	kg								X			Cliente

Figura 72. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos para almacenar y manejar la información de los residuos peligrosos recibidos de terceros y generados por la empresa tratadora “TREPESA de México”

En este ejemplo hay 3 lotes de residuos, el primero consta de un lote de cenizas de incineración que fueron generados en la instalación de la empresa tratadora y que son transferidos a otra instalación para que ella haga la disposición final, el segundo son lodos de la destilación de solventes (otro tratamiento de RPs) que fueron tratados en la misma planta y el tercero son aceites gastados, provenientes de una empresa generadora que le envía sus residuos a esta tratadora pero que, por una falla en su proceso (supuesto del ejemplo) tiene que reenviar a otra instalación para que lo haga. En la siguiente figura se muestra la información concerniente a los orígenes, destinos y transportes utilizados.

Nombre y No. Del transportista 1	Nombre y No del centro de acopio	Nombre y No del transportista 2	Fecha de ingreso	Fecha de salida o	Nombre y No. Del transportista 3	Nombre de la instalación receptora	ID del residuo	Masa total del RP	U
			23-Jun-09	07-Jul-09	TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt8	RP7/55	10	ton
			05-May-09	06-May-09	no aplica	no aplica	RP4/20	394	kg
TRP del norte	CA Carlos Bartolo	Transportes SA	26-May-09	29-May-09	TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt6	L6	5,267	kg

Figura 73. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos en donde se ve la información de los destinos de los diferentes lotes de residuos manejados por la empresa tratadora “TREPESA de México”

Ya que el lote de cenizas se transfirió a otra planta de la misma empresa para realizar la disposición final, la información del transportista 1, centro de acopio y transportista 2 están en blanco ya que están reservados a los RPs transferidos desde los clientes (generadores) de la empresa tratadora y este residuo se generó en la última. El transportista 3 es el encargado de hacer el traslado a instalación de destino que es la planta 8 de la misma compañía.

Para el lote de lodos no hay transportistas, ya que el residuo se generó y se trató en la misma instalación aunque estuvo al menos un día en el almacén y para el lote de aceites gastados provenientes de “Automotriz de México” que se envió a otra planta por el percance en la planta de tratamiento se cuenta con la información de los 3 transportes, el generador original y los 3 destinos.

Con el afán de comunicar efectivamente la información generada a la SEMARNAT, el reporte se hace como sigue, el primer caso (cenizas) se reporta tal cual lo hacen las empresas generadoras de RPs, la información de generación del residuo en la

correspondiente parte tabla 4.1 y la de transferencia en la correspondiente de la 4.1, toda ésta está presente en la base de datos mostrada en las imágenes que puede ser o no parecida a la implementada por la empresa tratadora o al menos por la persona encargada de hacer el reporte de la COA. En el caso de que la instalación de destino sea de otra empresa (diferente razón social) se hace exactamente lo mismo.

Para el segundo caso (lodos de destilación), se reporta la generación en la correspondiente parte de la tabla 4.1 y en la 4.3 la misma empresa se pone como generadora y tratadora, que para este ejemplo es “TREPESA de México” planta 1, en la fila de transportes se debe de poner “Ninguno” ya que de dejarlo en blanco el programa truena. La modalidad de manejo que se debe de capturar debe de ser la que le realmente se aplicó.

Para el tercero, la información se captura en la tabla 4.3 poniendo como generador al que lo es, en este caso “Automotriz de México” pero ingresando los datos de la instalación que en efecto dará el tratamiento, que para este caso es “TREPESA de México” planta 6, los datos del transportista que llevó los RPs desde el generador a la planta 1 (el tratador que no pudo dar el servicio) y la información del transportista que lleva los RPs desde la planta 1 a la 6, que en este ejemplo es “TREPESA de México pta 1” (el mismo personal de la planta que tuvo el problema) se especifica en el apartado de “observaciones”, junto con una nota que le deje claro a la SEMARNAT que pasó. En el caso de que la instalación de destino sea de otra empresa (diferente razón social) se hace exactamente lo mismo con la información correspondiente.

Como complemento a este ejemplo se puede ver la sección correspondiente a la tabla 4.3.

Tabla 4.2. Almacenamiento de residuos peligrosos dentro del establecimiento

En esta parte se captura la información de las características del almacén (o almacenes) de residuos peligrosos de la empresa, apoyándose en los documentos adecuados o consultando al departamento o personal adecuado.

En la parte correspondiente al inventario de residuos se debe de reportar la cantidad máxima de cada residuo, generado en la instalación, que hubo en el año de reporte, sin incluir a aquellos que se recibieron de otros generadores (de ser el caso), así como el tiempo máximo que algún lote de cada residuo estuvo en el almacén.

El almacén físico puede ser el mismo para los RPs generados por la empresa que para aquellos generados por otras, dependiendo de criterios técnicos y logísticos, aunque el trámite para un almacén que guarde RPs de terceros es diferente al necesario solo para guardar RPs generados en la propia instalación. Esto con fundamento en el Artículo 80 de la Ley General de Prevención y Gestión Integral de Residuos y el Artículo 82 de su reglamento.

Ejemplo 4.2-1. Registro de información del almacén de RPs y cálculo de días

Lo primero es capturar la información que se pide para detallar las características de cada almacén temporal de RPs que se tenga en la instalación, para ello se puede utilizar una hoja de cálculo, en la siguiente figura se ve parte de una, utilizada como base de datos y para hacer cálculos necesarios de este ejemplo.
.

ID del residuo	# Alm	BT	I	Loc	VEN	ILM
RP7/55	4	X		LC	VF	NE
LR1	1	X		LC	VF	NE

Figura 74. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa tratadora de residuos “TREPESA de México” usada para estos ejemplos. Parte de identificación del residuo y las características del almacén

Posteriormente hay que ingresar la información sobre los lotes que cada almacén guarda, el programa de reporte de la COA lo despliega en otra pantalla al hacer click en el rectángulo de RPs almacenados (columna siguiente a la derecha de ILM) en la siguiente figura se muestra otro fragmento de la hoja de cálculo usada como base de datos, bitácora y para hacer los cálculos necesarios.

Indentificación del generador	Fecha de ingreso	Fecha de salida o	Días en el almacén	Oficio de prórroga	ID del residuo	Masa total del RP	U	Forma de almacenamiento
TREPESA de México	23-Jun-09	07-Jul-09	15		RP7/55	10	ton	tolva
TREPESA de México	05-May-09	06-May-09	2		RP4/20	394	kg	Cont. De lodos

Figura 75. Imagen de la hoja de cálculo usada como base de datos del almacén de RPs de la empresa tratadora de residuos “TREPESA de México” usada para estos ejemplos. Parte de la estimación de estancia en días en el almacén de RPs, masa del residuo y detalles de la forma de almacenamiento

En la figura anterior, la identificación del generador que se ve es solo para resaltar, que solo se reporta en esta tabla aquellos residuos producidos por el establecimiento, las fechas de entrada y salida son para hacer el cálculo de los días en el almacén temporal, el oficio de prórroga es en caso de que el residuo tenga más de 6 meses almacenado (debe de incluir una fecha de prórroga), la identificación del residuo va de acuerdo a sus características y finalmente el volumen o masa que forma dicho residuo.

La información requerida en la tabla 4.2, constituye un complemento a la ingresada en la 4.1, por lo que se pueden obtener de una misma base de datos, de existir varios lotes iguales del mismo residuo, se pueden sumar previamente, tal y como se hizo en el ejemplo 4.1-1 para reportar aquí los residuos agrupados por tipo, para tal caso, el tiempo en el almacén será el del lote que duró más días en éste.

Para el reporte de la COA se pide que todo lo referente al manejo de RPs de terceros (empresas tratadoras, prestadoras de ese servicio) se incluya en la tabla 4.3, si una empresa trata sus propios RPs (generadora o tratadora) la generación va en la tabla 4.1 y 4.2 lo referente al almacén, como ya se vio y el manejo del residuo en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Manejo de residuos peligrosos

Esta tabla la reportan empresas que manejan residuos peligrosos, ya sean tratadoras de RPs de terceros (la gran mayoría) o generadoras que manejan sus propios residuos o tratadoras que generan residuos a partir de sus procesos que son manejados (tratados, reciclados, etc.) por ella misma.

La forma de llenarla es muy similar a la de la tabla 4.1 pero identificando a la empresa que los generó, en la mayoría de los casos de los RPs reportados aquí, la empresa tratadora los recibe al prestar (a terceros) los servicios de recolección, transporte, acopio y/o manejo (coproceso, tratamiento, reciclado, reutilización, incineración, disposición final).

Recopilación de información

Para hacer esto, puede ser útil llevar una hoja de cálculo o de registro con la información solicitada en la tabla 4.3 de la COA (de ser necesario) como la siguiente:

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre y No del transportista 2	Nombre y No. Del transportista 3	Nombre de la instalación receptora	Modalidad de manejo	Clave del metodo de	ID del residuo	Masa total del RP	U	C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt8	Disp final		RP7/55	10	ton				X	X					
TREPESA de México pt1	QUIMITEC SA de SL	Transportes AB	no aplica	no aplica	Red química	TQ5	LR1	9.71E+06	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Pinturas INT	No aplica	no aplica	no aplica	Recuperación	TF7	S1, S2	22,567	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle	No aplica	no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	Automotriz del valle		no aplica	no aplica	Ad. de metales	TQ2, TQ6	RP8/04	48,456	L	X	X		X						
TREPESA de México pt1	TREPESA de México		no aplica	no aplica	Incineración	TTT1	RP4/20	394	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	TREPESA de México pt1	TREPESA de México pt6	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,267	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,876	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	5,453	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	3,799	kg								X		
TREPESA de México pt1	Automotriz de méxico	Transportes SA	no aplica	no aplica	Centrifugación	TF4, CP2	L6	2,349	kg								X		

Figura 76. Hoja de cálculo usada como bitácora para la recopilación de información de manejo de residuos peligrosos de una empresa dedicada a tratar residuos de terceros

En hoja de cálculo utilizada (figura anterior), que es parte de una base de datos (al menos para este ejemplo), está toda la información necesaria para cargar la tabla 4.3 correspondiente en el programa de reporte de la COA y algunos campos extra que también son de utilidad.

El transportista 2 es aquel que lleva los RPs a la empresa tratadora, el transportista 3 es aquel que, de existir, los lleva de la empresa tratadora a otra similar (por ejemplo por falla de la primera), la instalación receptora es aquella que recibe los RPs de la primera (la instalación receptora que a su vez los transfiere).

Otro detalle de la presente hoja de cálculo es que como también tiene información útil para reportar las tablas 4.1, 4.2, 5.4.2 y 5.5 por eso, algunas filas corresponden al mismo residuo, pero a diferente sustancia RETC contenida en él.

Consideraciones especiales para el llenado de la tabla 4.3

Puesto que ésta tiene algunos detalles que son importantes para una adecuada comunicación entre el tratador y la autoridad, en este caso la SEMARNAT, se detallan aquí algunos aspectos importantes de la captura de la información, para lo cual se utilizará la siguiente figura con una imagen de la tabla 4.3 del programa de reporte de la COA.

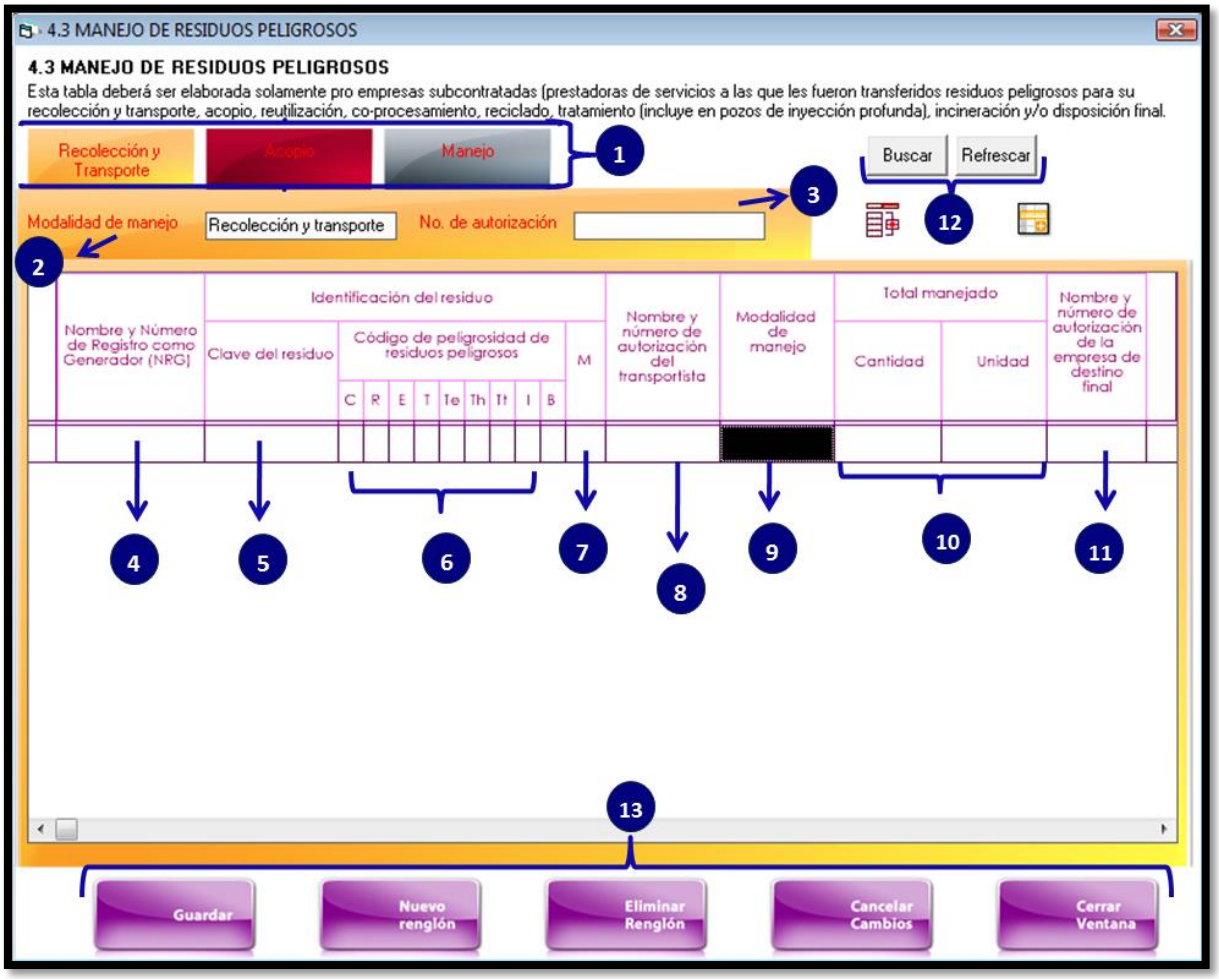


Figura 77. Imagen de la tabla 4.3 de la COA auxiliar en la explicación de la forma correcta de llenarla según el caso de cada empresa (tratadores de RPs de terceros, empresas que tratan sus propios RPs y tratadoras que transfieran RPs a otra)

1. Para el caso de los RPs de terceros que son manejados por la empresa prestadora de estos servicios, el “no de autorización”, campo 3 en la figura, es el único que se debe llenar, no el 11, puesto que se repite la información en uno y otro en este caso, el nombre de la empresa que trata los RPs está incluido en los datos de registro.

2. Para el caso de los RPs tratados por la misma empresa que los genera, se reporta poniendo los datos de la empresa tratadora como generadora también, de igual forma, solo se llena el campo 3 y no el 11 por la misma razón.

3. Para el caso de las empresas tratadoras que por alguna razón transfieran RPs a otra, deben de llenar el campo 4 con los datos del generador original, el campo 8 con la información del transportista que les llevo a ellas los RPs, el campo 3 con su número de autorización y el 11 con el correspondiente a la empresa que recibe los RPs y en “observaciones” anotar la aclaración correspondiente y agregar la información del transportista que llevó los RPs desde la primera planta tratadora hasta la segunda (que sería el transportista 3 en el ejemplo de bitácora dada previamente).

4. Para las empresas que se dedican únicamente al transporte y recolección de RPs. Sólo reportan en esta tabla, la 4.3, ninguna de las demás (a no ser que hagan otras actividades que lo ameriten), no llenan el campo 8, solo el 3.

5. Para las empresas que se dedican exclusivamente al acopio, deben llenar todo menos la modalidad (campo 9) de la presente tabla, la información del transportista que lleva los RPs del centro de acopio al tratador (prestador de servicios) se captura en la COA del tratador.

6. Para los casos de empresas que transporten, acopien y traten se llenan las 3 secciones de la tabla 4.3 con la información correspondiente, puede haber casos en donde una misma empresa haga todo y en éstos, habrá información repetida en las tres secciones, habrá otros en donde la empresa recolecte, acopie y trate RPs diferentes en cuyo caso la información capturada en cada sección será diferente.

   Nota: El campo 4 también puede ser llenado con el NRA de la empresa generadora de residuos.

   Para más detalle sobre la captura se puede ver el documento complementario a esta guía que detalla el uso del programa de captura de la COA. También se puede consultar la guía del sector de tratamiento de residuos peligrosos, hecha especialmente para este tipo de empresas.

Tabla 4.4 Informe de atención a recomendaciones realizadas a planes de manejo de residuos peligrosos

Esta tabla requiere de información de las acciones que se han llevado a cabo para dar cumplimiento a las recomendaciones establecidas por la autoridad durante el registro de los planes de manejo de RPs, además se requiere tener a la mano programas de seguimiento o actividades realizadas, que se podrá obtener de los documentos existentes o preguntando al personal competente en esta área, para capturar la información solicitada.

Tabla 4.5 Tratamiento de suelos contaminados

El reporte de esta tabla, es igual que en la tabla 4.3, para este caso específico se captura en el caso de tratar suelos contaminados.

EMISIÓN Y TRANSFERENCIA DE CONTAMINANTES

Identificación de la información necesaria y sus fuentes

En esta sección se registra la información de emisiones y transferencia de contaminantes (104 sustancias sujetas a reporte al RETC), así como las actividades de prevención y control de las mismas, puras o incluidas en materiales. La información se expresará de manera desagregada por sustancia en caso de encontrarse en los insumos, como componente de una fórmula, en la composición química de los residuos peligrosos, en la descarga en agua residual, o como componente de los gases emitidos a la atmósfera.

Para la elaboración de esta sección los cálculos y/o actividades que deben realizarse antes o durante la elaboración de la COA son:

- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que existen en el establecimiento como: insumos (directos e indirectos) y/o productos.
- Identificar las sustancias sujetas a reporte para el RETC que se emiten a la atmósfera, se descargan en las aguas residuales o forman parte de los residuos peligrosos de la empresa.
- Medir o estimar la cantidad de sustancias RETC que se consumen o producen (almacenan, emiten o descargan) anualmente.
- Comparar la cantidad anual producida de sustancias RETC contra los umbrales de uso/producción o emisión.

Los documentos que se deben consultar para obtener la información son los mostrados en el siguiente recuadro:

Recuadro G. Información requerida para reportar la Sección V de la COA

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
Tabla 5.1 Producción y/o comercialización de Sustancias RETC en el establecimiento	
Información que se solicita: actividad sustantiva, uso de las sustancias, nombre del material que contiene las sustancias, manejo de las sustancias, sustancias contenidas y su número CAS, porcentaje en peso de la sustancia y cantidad anual (todo de las sustancias RETC)	
Documentos de soporte y referencias: Listado de sustancias sujetas a reporte de competencia federal para el RETC, lista de insumos y productos (reportada previamente en las Tablas 1.2 y 1.3 de la Sección I de la COA), hojas de datos de seguridad de materiales (MSDS por sus siglas en inglés) de insumos directos, indirectos y productos; certificados de calidad; especificaciones del producto	
• Omisión en la tabla 5.1 de sustancias RETC y reportadas en la tabla 1.2 • La cantidad de material reportado como insumo en la tabla 1.2 es la misma que se reporta como uso de Sustancia RETC, siendo que el % de la Sustancia RETC contenida es menor al 100% • Se reportan los gases de combustión como “sustancias producidas”, los cuales	**Algoritmo 5.1** Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo **Ejemplo 5.1-1** Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo **Ejemplo 5.1-2** Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el producto

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
se deben de reportar en la tabla 5.2 • Confusión en los nombres de las Sustancias RETC contenidas en materiales o materias primas (ejemplo: ácido clorhídrico que contiene arsénico) • Confusión en los nombres de Sustancias RETC sujetas a reporte: ejemplo dioxinas por dioxano, ácido sulfúrico por ácido sulfhídrico Las cantidades de uso o producción de las sustancias RETC, son mayores a las cantidad de uso de materias primas y de producción (reportadas previamente en las Tablas 1.2 y 1.3)	
Tabla 5.2 Emisiones y transferencia de Sustancias RETC	
Información que se solicita: identificación de la sustancias que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, área de generación, emisión o transferencia anual, información sobre la empresa prestadora de servicio, método de estimación, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: documentos con información de características de los equipos, bitácoras de operación y mantenimiento de los equipos que generan sustancias RETC, hojas técnicas o de diseño del equipo de control, estudios de monitoreo de emisiones a la atmósfera como; análisis de aguas residuales y análisis CRIT de residuos peligrosos. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos de la Agencia de Protección Ambiental AP-42 de los Estados Unidos de América (USEPA, 2010), compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos del Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010), factores de emisión del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC) para el Programa de Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero (NGGIP, 2006), las herramientas de cálculo de la Iniciativa del Protocolo sobre Gases de Efecto Invernadero (*GHG Protocol*) del Instituto de Recursos Mundiales (WRI) y el Consejo Mundial Empresarial para el Desarrollo Sustentable (WBCSD), (GHGI, 2010), los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles para la prevención y control de la contaminación de la Unión Europea, conocidos como “BREF”.	
• Errores en las cantidades de emisión al aire de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 2.3 “emisiones anuales” y las reportadas en emisiones y transferencias al agua de contaminantes que previamente se reportaron en la tabla 3.2.3 • Confusión en el reporte de emisiones al agua (cuerpo de agua nacional) y transferencias (alcantarillado) • Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia • Errores en la conversión de unidades de masa y volumen, aplicación de factores de emisión y conversión de unidades de concentración a emisión • La cantidad total de emisiones y/o transferencias de una sustancia RETC es mayor que la cantidad reportada como	**Metodología general 5.2** para determinar la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Ejemplo 5.2-1** Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere **Algoritmo 5.2-2** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP **Ejemplo 5.2-2** Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
insumo o uso (a menos de que se trate de una emisión que se genera por reacciones químicas durante el proceso productivo) • Error cuando se reportan transferencias de sustancias RETC en productos • Cantidad total de transferencia de un residuo peligroso o de una descarga de agua igual a la cantidad de emisión o transferencia de la sustancia RETC Duplicidad de la cantidad de una sustancia al reportarla como emisión al suelo y como transferencia	
Tabla 5.3 Emisiones y transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados	
Información que se solicita: identificación y cantidad de la sustancia que se emite al aire, agua, suelo y transferencia para su manejo, método de estimación, número de evento ocurrido en el establecimiento, causa del evento, modalidad de manejo, nombre y autorización de la empresa prestadora de servicios, domicilio, estado y país a donde fueron transferidas las sustancias	
Documentos de soporte y referencias: registros de accidentes, contingencias y fugas, bitácoras de operación y mantenimiento de equipos generadores de emisiones a la atmósfera, Información sobre las condiciones de operación, balances de materia y de energía, herramientas de simulación para determinar la cantidad de emisiones y transferencias de contaminantes (USEPA, 2010)	
• Omisión del reporte de las emisiones y transferencias de contaminantes derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados. • Omisión del reporte de las sustancias RETC que son transferidas a través de los residuos peligrosos, generados por fugas o derrames, así como el nombre de las empresas de manejo.	**Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal** (paros, arranques y/o accidentes u otros) **Ejemplo 5.3-1** Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros) **Ejemplo 5.3-2** Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión **Ejemplo 5.3-3 (2.3-3d)** Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados. Emisiones de un derrame
Tabla 5.4.1 Actividades de prevención de la contaminación en Sustancias RETC	
Información que se solicita: Nombre del insumo, Residuo Peligrosos o material que contiene la sustancia, Sustancias RETC contenidas, Estado físico, Actividades de prevención realizadas en la fuente, Área de aplicación de la actividad de prevención	
Documentos de soporte y referencias: Programa de actividades de prevención y manejo de la contaminación de sustancias químicas, en materiales, residuos peligrosos, descargas de agua residual, corrientes de proceso, que contienen sustancias RETC	
Omisión del reporte de las actividades realizadas	**Ejemplo 5.4.1-1 (2.3-3e)** Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs
Tabla 5.4.2 Reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final	
Información que se solicita: método, nombre del Residuo Peligroso o material, sustancias RETC contenidas, cantidad, clave del método, eficiencia estimada	
Documentos de soporte y referencias: Lista de sustancias RETC que se usan, producen, y/o emiten al aire, agua o suelo y/o que se están presentes en las corrientes de proceso, y/o que se manejan dentro de la empresa para su reutilización, reciclado, coprocesamiento, tratamiento, incineración y/o control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final. La plena identificación del tipo de control y/o proceso de manejo de las sustancias RETC con el porcentaje de	

Errores más comunes (⚠ aclaraciones pertinentes)	Formatos para recopilación de información y ejemplos de cálculo
eficiencia de los mismos. Hojas técnicas o de diseño del equipo de control, documentos con información de características de los equipos (manuales, etc).	
• Omisión de información • Omisión de los porcentajes de eficiencia de los equipos y procesos de manejo de los materiales, residuos o descargas que contienen sustancias RETC	**Ejemplo 5.4.2-1** (2.3-3f) Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs
Tabla 5.5 Tratamiento o disposición de Sustancias RETC por prestadores de servicio	
Información que se solicita: sustancias contenidas en los residuos peligrosos y aguas residuales, número de autorización de la empresa prestadora de servicios para manejo de residuos peligrosos, identificación del generador, identificación de sustancias listadas, cantidad anual recibida.	
Documentos de soporte y referencias: registros y bitácoras de recepción de residuos peligrosos para su manejo, manifiestos de residuos peligrosos, autorizaciones vigentes otorgadas por la SEMARNAT, lista de residuos peligrosos e identificación de sustancias RETC de la SEMARNAT, estimación a través de diferentes metodologías de las cantidades de sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos o en las descargas de aguas residuales a manejar	
• Omisión de información requerida • Omisión de la cantidad de sustancia RETC recibida para su manejo • Omisión de información de identificación del generador del residuo peligroso	**Ejemplo 5.5-1** Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)
Tabla 5.6 Razones de los cambios en emisiones y/o transferencias	
Información que se solicita: sustancias o contaminantes, justificación del cambio, programa o manejo de sustancias químicas	
Documentos de soporte y referencias: Cédula de Operación Anual del año inmediato anterior al año que se va a reportar, o de otros años atrás, tabla o análisis comparativo de las cantidades de emisiones y transferencias de contaminantes por tipo de sustancia, Toda la información que justifique las diferencias de las cantidades de emisiones y transferencias cuando éstas sean diferentes al año inmediato anterior al que se va a reportar, programa de anejo de sustancias Químicas (cuando sea necesario)	
• Omisión de información • No existe justificación de las diferencias en las cantidades de emisión y transferencia con respecto a la información de la COA del año anterior. • Omisión de sustancias RETC, que se habían venido reportando en años anteriores	



Se reportará como una emisión al suelo, un derrame de una Sustancia RETC. Si el establecimiento extrae el suelo contaminado para enviarlo a una empresa prestadora de servicios; entonces, deja de ser una emisión y se convierte en una transferencia, ya que es la acción última que lleva a cabo el establecimiento.



Todos los cálculos, formatos, bitácoras y demás elementos realizados por el establecimiento para reportar la COA pueden integrarse a la memoria de cálculo, misma que puede ser solicitada por la SEMARNAT para aclaraciones (Con base en el Artículo 21 del Reglamento de la LGEEPA en materia de RETC).

Metodologías de estimación y memorias de cálculo

Apartado 5.1. Uso, producción y/o comercialización de sustancias RETC en el establecimiento

En esta tabla se debe de capturar la información concerniente a las sustancias RETC que entran o se producen en el establecimiento, para el caso de los insumos utilizados, se puede estimar a partir de la información del fabricante sobre la composición de su producto. Para el caso de productos generados por el establecimiento, se puede calcular la cantidad de éstas a partir de análisis de laboratorio o por el conocimiento del proceso que las genera entre otros.

Algoritmo 5.1. Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo

1. Partiendo de la información de la tabla 1.2 se identifican cuales insumos son o contienen sustancias RETC.

2. Una vez detectados dichos insumos, se busca la información de cada uno de ellos en documentos adecuados (nombre químico, %W de la sustancia RETC y su #CAS, la modalidad (si es materia prima, materia prima pura, etc.) y en qué actividad sustantiva se usa (proceso, uso directo, indirecto, otros usos etc.)

3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).

4. Se multiplica la masa del insumo por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.

5. Se compara con el umbral de fabricación o proceso o uso y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor entonces se reporta en tabla 5.2.

6. Si la sustancia RETC contenida en un insumo también forma parte de una emisión o transferencia (al aire, agua o en RP) y es igual o rebasa el umbral de emisión (en total o por separado), entonces la sustancia RETC contenida en el insumo se reporta en la tabla 5.1 sin importar si rebasa el umbral o no.

7. Si no se rebasa el umbral de uso y no se rebasa el umbral de emisión (en ningún caso), la empresa tiene la opción de reportar el consumo o producción de una sustancia RETC (contenida en productos y/o insumos) en el apartado de “observaciones”.

Nota: Para el caso de productos que contengan sustancias RETC, se hace

básicamente lo mismo pero con las fuentes de información correspondientes, que son el laboratorio o personal de ingeniería entre otros, ya que es la misma empresa la que de alguna tiene el conocimiento del producto o subproducto que elabora o produce.

Ejemplo 5.1-1. Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el insumo

Supóngase que una empresa tratadora de residuos, entre las actividades que hace, está la generación de energía eléctrica partiendo de la destrucción de cierto tipo de residuos. Por lo tanto, requiere de ciertos insumos para mantener funcionando sus equipos eléctricos como los aceites dieléctricos y gas dieléctrico de alto voltaje. En la figura siguiente se muestra un fragmento de la hoja de cálculo usada para almacenar los consumos de estos insumos, su contenido de alguna sustancia RETC y el cálculo del contenido de ésta.

Nombre comercial del insumo	Nombre Químico	Fecha de consumo	Clave o #CAS	F. Alamcenamiento	Cantidad (insumo)	Unidad	Sustancia RETC	M. de uso	%W S. RETC	Cantidad (S. RETC)
Areclor 48T	BPC	2009 inicio	1336-36-3	CM	0.80	ton	Si	OT	85	0.68
Areclor 48T	BPC	03-Mar-10	1336-36-3	CM	1.20	ton	Si	OT	85	1.02
Areclor 48T	BPC	05-Abr-10	1336-36-3	CM	0.35	ton	Si	OT	85	0.29
Areclor 48T	BPC	27-Abr-10	1336-36-3	CM	0.56	ton	Si	OT	85	0.48
Gas dieléctrico HV	SF6	16-May-10	2551-62-4	CM	0.34	ton	Si	OT	100	0.34
Gas dieléctrico HV	SF6	03-Jul-10	2551-62-4	CM	0.14	ton	Si	OT	100	0.14
Areclor 48T	**BPC**	**Balance**	**1336-36-3**	**CM**	**2.91**	**ton**	**Si**	**OT**	**85**	**2.47**
Gas dieléctrico HV	**SF6**	**Balance**	**2551-62-4**	**CM**	**0.48**	**ton**	**Si**	**OT**	**100**	**0.48**

Figura 78. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora de insumos y para el cálculo del contenido de sustancias RETC contenidas en ellos

Puesto que la hoja de cálculo también se utiliza para llenar la tabla 1.2, existen varias columnas se ocultaron para mejorar la vista de la información, sin embargo algunas permanecen visibles ya que sirven de memoria de cálculo, por ejemplo, los 2.47ton de BPC presentes en el aceite dieléctrico “Areclor 48T” se obtienen al multiplicar la cantidad de éste utilizada en el año de reporte (2.91ton que van en la tabla 1.2) por la concentración (85% en peso), la operación completa es:

$$\left(2.91\,\frac{\text{ton}}{\text{año}}\right)\left(\frac{85}{100}\right) = 2.47\,\frac{\text{ton}}{\text{año}}$$

Para el caso del SF_6 la estimación es más fácil ya que el gas dieléctrico de HV está compuesto totalmente por esta sustancia RETC.

En la tabla 1.2 se debe de capturar que se ha consumido 2.91 toneladas del “Areclor 48T” y 0.48 toneladas de “Gas dieléctrico HV” mientras que en la tabla 5.1 se deben reportar 2.47 toneladas de BPC y 0.48 toneladas de SF_6 ya que se reportan desde cualquier cantidad.

En el caso de tener en materias primas o insumos sustancias RETC y no alcanzar el umbral de uso, el reporte es opcional para la empresa, se sugiere reportarlo para colaborar con la construcción del inventario nacional de estas sustancias.

Si se diera el caso de que las emisiones de alguna sustancia RETC rebase el umbral de emisión (y por tanto, estarían reportadas en la tabla 5.2) y no el de uso, se tendrían que reportar, a pesar de no rebasar el de uso en la tabla 5.1.

Nota: La SEMARNAT esta consiente del esfuerzo del sector industrial en general para sustituir los BPC, estos insumos solo se usan como ejemplo por estar formulados con (o ser) sustancias RETC. Los nombres y composiciones de los productos no son reales.

Ejemplo 5.1-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del Porcentaje en Peso (%W) en el producto

Continuando con el ejemplo anterior, supóngase que la empresa tratadora de RPs recupera solventes para venderlos a empresas que los consumen, que bien podrían ser las mismas que le dan sus residuos a tratar. El principal componente de este producto es el 1-1-1 Tricloroetano, que es una sustancia RETC, en la siguiente figura se muestran los datos correspondientes a este producto (recuperado) con el correspondiente cálculo de la masa de cada sustancia RETC.

Nombre comercial del producto	Nombre Químico	Fecha de producción	Clave o #CAS	F. Alamcenamiento	Cantidad (producto)	Unidad	Sustancia RETC	M. de uso	%W S. RETC	Cantidad (S. RETC)
Sovente recuperado	1-1-1-Tricloroetano	22-Ene-10	71-55-6	TAN	12.23	ton	Si	SP	99	12.11
Sovente recuperado	1-1-1-Tricloroetano	15-Mar-10	71-55-6	TAN	8.65	ton	Si	SP	95	8.22
Sovente recuperado	1-1-1-Tricloroetano	07-Jun-10	71-55-6	TAN	17.77	ton	Si	SP	94	16.70
Sovente recuperado	1-1-1-Tricloroetano	23-Nov-10	71-55-6	TAN	15.32	ton	Si	SP	92	14.09
Sovente recuperado	**1-1-1-Tricloroetano**	**Balance**	**71-55-6**	**TAN**	**53.97**	**ton**	**Si**	**SP**	**94.7256**	**51.12**

Figura 79. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para el registro y cálculos de estimación de la sustancia RETC a partir del porcentaje en peso (%W) en el producto

Nota: el % de solvente en producto es arbitrario solo para este ejemplo, el producto real puede no coincidir.

Como se puede observar, en la hoja se ha calculado cuanto del producto recuperado se ha producido en el año de reporte (2010) mediante un balance de inventario, y también se obtuvo para cada lote, el contenido real 1-1-1 Tricloroetileno al multiplicar la masa total por el % en peso, (dato obtenido del laboratorio o de ingeniería), al final se suman las cantidades para obtener la producción total de dicha sustancia y reportarla.

En la tabla 1.3 se debe de capturar que se han producido 53.97 toneladas del “Solvente recuperado” y en la 5.1, 51.12ton de 1-1-1 Tricloroetileno ya que para el

caso se rebasa el umbral de producción o uso que es de 2.5 toneladas.

Nota: Si se diera el caso de que las emisiones de esta sustancia rebase el umbral de emisión (y por tanto, estarían reportadas en la tabla 5.2) y no el de uso, se tendrían que reportar, en la tabla 5.1 su contenido aunque no se rebasara umbral de uso o producción.

Tabla 5.2. Emisiones y transferencias de sustancias RETC

En esta tabla se reporta con la información de emisiones y transferencias de sustancias RETC, para determinar qué se debe de reportar aquí, se deben de tener realizados los cálculos de los apartados 1.2, 2.2, 2.3, 3.2.3 y 4.1 poniendo atención a las sustancias RETC presentes en cada una.

Metodología general 5.2 para determinar la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

1. Se identifican qué contaminantes están presentes en emisiones a la atmósfera, emisiones de descargas al agua, transferencias al alcantarillado, transferencias de residuos peligrosos y emisiones al suelo, cuáles se producen en el proceso productivo, incluyendo servicios auxiliares (operación normal), así como de aquellos emitidos y/o transferidos durante la operación anormal (paros, arranques, accidentes etc. tabla 5.3); la información y conocimiento del proceso es útil, como la del diagrama de operación y funcionamiento ingresado a la COA.

2. Para los contaminantes normados (atmosféricos) previamente se reporta la tabla 2.2 ya que la normatividad aplicable pide parámetros determinados que deben estar incluidos en la lista de emisiones del punto 1, posteriormente se estiman las emisiones atmosféricas (generadas en operación normal) correspondientes a la tabla 2.3. Para el caso de los residuos líquidos (transferencias y descargas), es importante se observe el volumen reportado en la tabla 3.2.1 (volumen de tratamiento anual dentro del establecimiento) y la 3.2.3 (volumen de descarga final), los cuales en la mayoría de los casos suelen ser iguales, a menos que cuente con sistemas de recirculación de agua o reutilice o lleve a cabo el reciclaje de la misma).

3. Se hace la estimación de los contaminantes presentes en las emisiones a la atmósfera, contaminantes presentes en el agua residual que se emiten o se transfieren, suelo (cuando haya emisiones) y residuos peligrosos, así como las correspondientes emisiones y/o transferencias causadas por operación anormal (paros, arranques, accidentes etc.) con la metodología que mejor aplique para cada caso, en general ésta puede ser o incluir:
   - Medición directa para parámetros normados (ajustar unidades),
   - factores de emisión,
   - Datos históricos,

- Balances de materia,
- Modelos matemáticos,
- Cálculos de ingeniería.

Notas importantes:

A. Algunos parámetros son en sí, familias de contaminantes que se miden o estiman “juntos”, en la especiación de éstos, puede haber sustancias RETC, (p.e., en los hidrocarburos totales no quemados puede estar presente el metano), para este caso, se hace la especiación necesaria.
B. Se deben de reportar todas las emisiones, normadas o no.
C. Para el caso de los contaminantes en el agua, por lo general se hacen las estimaciones usando promedios de medición directos aunque en casos especiales se pueden utilizar las otras metodologías siempre y cuando se justifique adecuadamente.
D. Para el cálculo de la cantidad de sustancias RETC en residuos peligrosos, por lo general se utilizan % en peso respecto a la masa total del residuo, lo cual facilita la estimación, de ser el caso, también se pueden utilizar las otras metodologías, siempre y cuando se justifique adecuadamente.

4. Se identifican cuales de estos contaminantes o parámetros están en la lista de sustancias RETC.

5. Para los cuales (contaminantes RETC normados y/o no normados), se compara la emisión y/o transferencia en aire, agua, suelo y residuos peligrosos de operación normal y anormal (tabla 5.3) con el umbral de emisión, si alguna de éstas lo iguala o rebasa, entonces este algoritmo continúa en el paso 8, si no en el paso 6.

6. Se hace la suma de todas las emisiones y/o transferencias de cada sustancia RETC (aire, agua, suelo, RPs en operación normal y accidentes), si el resultado es menor al umbral de emisión continua el algoritmo continua en el punto 7 y si es igual o mayor continua el paso 8.

7. Ya que no se rebasa el umbral de emisión (o transferencia) en ningún caso, las emisiones a la atmósfera se reportan en la tabla 2.3, las emisiones y transferencias y/o emisiones líquidas en la 3.2.3 como “otros”, las de RP de operación en la 4.1 y las emisiones y/o transferencias en la tabla 5.3 (accidentes) pueden o no reportarse a consideración de la empresa (en éstos caos el establecimiento deberá conservar sus memorias de cálculo para cualquier aclaración).

   En el caso de tener la especiación de parámetros que engloban a varios contaminantes (principalmente sustancias RETC) y reportarlos como “otros”, se debe de sustraer la masa de éstos a la del parámetro que los engloba (Fin

del algoritmo).

8. Si la cantidad de una sustancia RETC emitida o transferida a la atmósfera, agua, al suelo o en residuos peligrosos en operación normal y/o anormal, por separado o la suma total (explicada en el punto 6), es igual o mayor al umbral de emisión, entonces se debe de reportar la sustancia RETC (generada en operación normal) en la tabla 5.2 y no en la 2.3 ni en 3.2.3. De existir un parámetro que se reporte en la tabla 2.3 o 3.2.3 que englobe a varios contaminantes, la masa de las sustancias RETC se le debe de sustraer.

   De no cuidar el no repetir la información capturada en la tabla 5.2 en la 2.3 y 3.2.3 la SEMARNAT sumará ambas.

   Si una sustancia RETC dentro del caso de este punto, únicamente está presente en un residuo peligroso de operación normal (no en emisiones o transferencias al aire y/o al agua) o si lo está en un RP y en alguna descarga y/o transferencia, la fracción correspondiente a ésta en el RP se reporta en la tabla 5.2 y NO se sustrae de la masa total de éste, reportada en la 4.1 (ya que en ésta última se reporta la generación total anual de residuo peligroso).

   Cuando una sustancia RETC esté en los supuestos de este punto y también sea un insumo, entonces se tendrá que reportar la cantidad de dicha sustancia RETC que se consumió en la tabla 5.1 aunque no se haya alcanzado el umbral de uso. No hay que olvidar que la masa **completa** del insumo se reporta invariablemente en la tabla 1.2.

   Para las sustancias RETC que estén en los supuestos de este punto, emitidas o transferidas por accidentes, paros etc., se reporta la tabla 5.3 con la correspondiente información.

Ejemplo 5.2-1. Determinación de la sección de reporte de la sustancia RETC que se emite o se transfiere

Para ejemplificar de una manera clara en donde se reporta cada contaminante (y porque ahí y no en otro lugar), se parte de la base que los cálculos de emisiones ya han sido realizados. En la figura siguiente, se muestra un fragmento de una hoja de cálculo con todos los cálculos de emisiones por equipo o punto de generación/emisión para una instalación que trabaja con formaldehido (solvente) que incluye en sus instalaciones calentadores de agua y calderas de generación de vapor. (Ver nota 2 más adelante).

Parámetro	Incluido en.	Punto de generación	Bloque	Combustible o residuo	Cantidad	Unidad	PCB GJ/unidad	FE	Unidades	Emisión anual (ton/año)
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	2.341E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	2.50E-04	ton/GJ	9.463E-01
NOx	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.400E+00
NOx	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	6.50E-05	ton/GJ	5.799E+00
NO2	NOx	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
NO2	NOx	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
NO2	NOx	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.323E-02
NO2	NOx	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	4.00E-07	ton/GJ	3.569E-02
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
SO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.034E+02
SO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-02	ton/ton de D	1.111E+02
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
PST	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.169E-01
PST	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.01E-04	ton/ton de D	4.477E-01
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Ni y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.434E-07
Ni y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-10	ton/m3 de D	2.614E-07
Ni y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		5.50E-09	ton/m3	4.341E-04
Ni y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		5.50E-06	ton/ton de lodo	5.775E-04
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
Hg y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.434E-06
Hg y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-09	ton/m3 de D	2.614E-06
Hg y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-08	ton/m3	7.893E-04
Hg y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-05	ton/ton de lodo	1.050E-03
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	0.00E+00	ton/m3 de GN	0.000E+00
As y sus compuestos	PST	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.434E-08
As y sus compuestos	PST	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	1.00E-11	ton/m3 de D	2.614E-08
As y sus compuestos	Aguas residuales	Descarga de agua	5.5	Descarga 1	78,931	m3		1.00E-09	ton/m3	7.893E-05
As y sus compuestos	RPs	Lodos de tratamiento	6.5	lodo de PTAR	105	ton		1.00E-07	ton/ton de lodo	1.050E-05
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	5.254E+02
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.61E-02	ton/GJ	2.123E+02
CO2	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.156E+03
CO2	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	7.41E-02	ton/GJ	6.611E+03
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	4.682E-02
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	5.00E-06	ton/GJ	1.893E-02
COVNM	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.154E-01
COVNM	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	5.00E-06	ton/GJ	4.461E-01
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	9.365E-03
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.00E-06	ton/GJ	3.785E-03
metano	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.661E-02
metano	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	2.00E-07	ton/GJ	1.784E-02
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	GN	255,367	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	3.065E-04
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	GN	103,212	m3	3.66E-02	1.20E-09	ton/m3 de GN	1.239E-04
formaldehido	Gases de combustión	Caldera	2.11	Diesel	2,434	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	9.634E-03
formaldehido	Gases de combustión	Calentador	2.12	Diesel	2,614	m3	3.41E+01	3.96E-06	ton/m3 de D	1.035E-02
formaldehido	COVs	Desde tanques	2.1		105	ton		8.10E-04	ton/ton	8.507E-02

Figura 80. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa. Información por contaminante (parámetro) y por punto de emisión

Nota 1: El bloque indicado a lo largo del ejemplo corresponde al diagrama de operación y funcionamiento que no se muestra aquí por economía de espacio, solo se muestra para resaltar la relación de esta información con la capturada en el diagrama de operación y funcionamiento de la COA.

Nota 2: La importancia de este ejemplo es ubicar en donde se reporta cada fragmento de información, no como se hacen las estimaciones (para ello hay otros ejemplos), por lo que el escenario del ejemplo se hizo para mostrar todas las consideraciones que la SEMARNAT toma en cuenta para el reporte de la COA. Los

factores de emisión del Ni, Hg y As fueron fijados arbitrariamente solo para fines de este ejemplo (supóngase que la empresa del ejemplo los determinó para su caso particular, no deben ser usados para estimaciones verdaderas), los factores para las PST fueron determinadas a partir de casos reales de emisión encontrados en la literatura (parámetro de medición directa), el resto provienen del IPCC (IPCC, 2003) y del AP42 capítulo 1 sección 3 y 4.

Nota 3: Frecuentemente para buscar factores de emisión de un contaminante, es útil conocer en qué punto del proceso o equipo se generó éste.

Nota 4: No hubo accidentes en este año (para fines de este ejemplo).

Con la información ya lista, se identifican aquellos que están en la lista de sustancias RETC y el correspondiente umbral de emisión, que para este ejemplo en particular son él Ni, As, Hg (y compuestos de los 3), metano, NO_2, CO_2 y formaldehido.

Ahora se hacen las comparaciones con el umbral, para ello se hacen las sumas correspondientes de cada contaminante emitido o transferido, este cálculo se aprecia en la siguiente figura.

Parámetro	Emisión total anual (kg/año)	Umbral (kg/año)	Tabla de reporte
CO2	13,504,295.57	100,000	5.2
NOx	14,486.23		2.3
NO2	82.07	100,000	2.3
SO2	214,540.00		2.3
PST	864.57		2.3
Ni y sus compuestos	1.01	1	5.2
Hg y sus compuestos	1.84	1	5.2
As y sus compuestos	0.09	1	2.3
COVNM	927.19		2.3
Metano	47.61	100,000	2.3
Formaldehido	105.49	100	5.2

Figura 81. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos que se deben realizar para determinar en qué tabla de la COA se reporta la emisión de contaminantes de una empresa

Obsérvese que los contaminantes Ni, Hg y As (con sus compuestos) están presentes en emisiones a la atmósfera, al agua y en transferencias de RPs.

Para el caso del níquel (y compuestos de éste), ninguna emisión ni transferencia por sí sola rebasa el umbral (aire, agua y RPs), pero la suma sí.

Para el caso del mercurio (Hg) y sus compuestos, tan solo la transferencia de este contaminante en los lodos es suficiente para pasar el umbral. Obviamente la suma va a rebasar el umbral, por lo que también se puede ver claramente en una hoja de cálculo que las realice como la anterior.

Para el caso del arsénico (As) y sus compuestos, ninguna emisión, ni transferencia ni la suma rebasa el umbral.

Para el caso del formaldehido, se emite como parte de los COVs y como parte de los COVNM y está en el mismo caso que el Ni, la suma de las diferentes contribuciones es la que pasa del umbral.

El NO_2 es una sustancia RETC que está contenida en los NOx, los metales emitidos a la atmósfera se consideran (para fines de este ejemplo al menos) como parte de los PST.

Tomando en consideración las observaciones anteriores, se determina fácilmente que el reporte del níquel (y sus compuestos) debe ir en la tabla 5.2, en ella debe de haber 3 entradas con este contaminante, una para la parte emitida al aire, otra para aquella parte emitida (para este caso) al agua, otra para la transferida en RPs, las secciones 2.3 y 3.2.3 se dejan libres de este contaminante pero la tabla 4.1 debe de contener el reporte de la masa total del residuo que contiene al níquel. (No se hace la resta).

Para el caso del mercurio y sus compuestos, se hace exactamente lo mismo que con el níquel (el lodo de tratamiento es el mismo para el Ni, Hg y As, solo se captura una vez).

Para el caso del arsénico se reporta la parte emitida al aire en la tabla 2.3 (en otros), la parte emitida al agua en la 3.2.3 (en otros) y la parte de As presente en el RP (lodo) no se reporta pero se aclara en la parte de observaciones (se aclara que no se reporta por no alcanzar el umbral pero que se cuentan con las memorias de cálculo por si hay algún requerimiento).

El CO_2 se debe reportar en la tabla 5.2, mientras que el NO_2 en la 2.3 (como otros) ya que no rebasa el umbral, puesto que la masa de NOx incluye al NO_2, a la masa de NOx se debe de restar la de NO_2. El metano se reporta en la tabla 2.3 (como otros) por no rebasar el umbral de reporte y los COVNM se deben reportar como hidrocarburos totales sin restar la masa de metano puesto que no lo incluyen (son Compuestos Orgánicos Volátiles No Metánicos), si este no fuera el caso, se tendría que hacer la resta.

El formaldehido se debe reportar en la tabla 5.2 con dos entradas, una debe de ser en los gases de combustión y la otra dentro de los COVs, si hubiera una emisión de COVs como tal, la masa del formaldehido presente en ellos se le resta y el resultado (la diferencia) debe de ir en la tabla 2.3.

No hay que olvidar que se reportan todos los contaminantes, los RETC y los no RETC también.

Algoritmo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

1. Se identifican cuales RPs son o contienen sustancias RETC.

2. Se busca la información de cada RP en documentos adecuados, por ejemplo en análisis de laboratorio (para conocer su composición).

3. De ser necesario, se transforman las unidades a masa para calcular la correspondiente de la sustancias RETC (se multiplica por la densidad de la sustancia para pasar de volumen a masa, es común).

4. Se multiplica la masa total del RP por el %W de la sustancia RETC y se divide entre 100 para obtener la masa de la sustancia RETC.

5. Se compara con el umbral de emisión y si la cantidad de la sustancia RETC es igual o mayor, entonces se reporta en tabla 5.2 (no sustraer la masa de la sustancia RETC de la total del residuo, en la tabla 4.1 se debe reportar el total del residuo peligroso generado), si no se alcanza el umbral de emisión se puede optar por reportar el resultado del cálculo en la 5.2 o no hacerlo.

Ejemplo 5.2-2. Estimación de la sustancia RETC a partir del %W en el RP

Supóngase que una empresa del sector incluye una planta de tratamiento de aguas residuales (para sus propios efluentes). Para calcular la cantidad de níquel y mercurio presentes en los lodos de tratamiento de aguas se utilizó una hoja de cálculo, en la siguiente figura se muestra la información con la estimación correspondiente según el algoritmo antes descrito.

Generación			Sustancia		
Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Cantidad	Unidad	Nombre de la sustancia RETC	Clave o CAS	Area de gen
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Niquel y sus compuestos	S/C5	SAX
Lodos de tratamiento de agua	2.34	ton	Mercurio y sus compuestos	S/C4	SAX

Sustancia RETC.						Datos de la empresa que maneja el RP		
Area de gen	% en RP	Cantidad	Unidad	Método de estimación	Tipo de transferencia	Nombre y # autorización	Modalidad de manejo	Domicilio Edo y Pais
SAX	1.50E-02	3.51E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala
SAX	2.30E-02	5.38E-04	ton	MD	Tratamiento	EcoEmpresa 5000	RMN2	Tlaxcala

Figura 82. Imagen de la hoja de cálculo usada para la recopilación y estimación del por ciento en peso de las sustancias RETC contenidas en los residuos peligrosos (la figura se dividió para hacerla más visible)

La información del material proviene del inventario de residuos peligrosos (y debe de ser congruente con la tabla 4.1), el % en peso de níquel y mercurio proviene del laboratorio (medición directa) y se multiplica éste por la masa total del lodo, para el caso de la estimación de níquel (y sus compuestos) el cálculo realizado es $2.34*1.5X10^{-4}/100=3.51X10^{-4}$ ton, ésta la misma operación se hace para el mercurio.

El resto de la información que se muestra, proviene de los documentos adecuados, para este caso, es una transferencia a una compañía que se encarga de recuperar metales de residuos.

Tabla 5.3. Emisiones o transferencias de sustancias derivadas de accidentes, contingencias, fugas o derrames, inicio de operaciones y paros programados

En esta tabla se reportan emisiones y/o transferencias de sustancias RETC derivadas de accidentes, la forma de estimarlas es tan variada como puede ser la situación que las origina, básicamente se pueden utilizar las mismas metodologías que para la operación normal (balance de materiales, modelos matemáticos, cálculos de ingeniería etc.).

Lo importante a considerar en esta tabla es cuando se debe hacer el reporte en ella y cuando no, lo cual tiene que ver con las secciones 5.2, 2.3, 3.2.3, 4.1.

Determinación del reporte de sustancias RETC en operación anormal (paros, arranques y/o accidentes u otros)

Este algoritmo está comprendido en la metodología 5.2 ya que la determinación de cuando se debe reportar emisión y/o transferencia de sustancias RETC en operación anormal, tiene que ver con la emisión y/o transferencia de las sustancias RETC en operación normal. A continuación se plantea un ejemplo simple para mostrar el punto anterior.

Ejemplo 5.3-1. Dónde reportar de emisiones y/o transferencias de sustancias RETC que involucren operaciones anormales (paros, arranques, accidentes u otros)

Supóngase en una empresa tratadora de residuos recupera solventes, se ha estimado que se emitió a la atmósfera, durante el año de reporte, 10.11kg de 1-1-1 tricloroetano como COVs provenientes del proceso de recuperación y zona de almacenamiento, esta cantidad no supera el umbral (1,000kg) y tendría que ser reportada en la tabla 2.3, sin embargo, hubo un derrame y se estimó que se emitieron al suelo y a la atmósfera 3,230kg de este material, siguiendo con el planteamiento del algoritmo anterior, la emisión total (operación normal y anormal) es de 3240.11kg, por lo que los 10.11kg emitidos durante la operación normal se reportan en la tabla 5.2 (no en la 5.3) y los otros 3,230kg en la 5.3.

Nótese que la emisión en operación normal no alcanzó el umbral para estar en la

tabla 5.2 pero la emisión del accidente sí, sin embargo la emisión de la operación normal se reporta en la tabla 5.2.

Si en el accidente se hubieran liberado solo 990kg, de todas maneras se tendría que reportar los 10.11kg en la tabla 5.2 y los 990kg en la 5.3 ya que la suma rebasa el umbral (1000.11Kg).

Si en el accidente se hubieran liberado solo 988kg, entonces las emisiones en operación normal (10.11kg) se reportan en la tabla 2.3 (como otros, pues no rebasa el umbral de emisión o transferencia) y los 988kg del accidente en la tabla 5.3 si el establecimiento así lo desea, otra alternativa es no reportar los 988kg en la tabla 5.3 y en el apartado de "observaciones" hacer la nota del accidente aclarando que no se puso en la tabla 5.3 por no rebasarse el umbral, (ni con la suma).

Ejemplo 5.3-2. Estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión

Supóngase que se tiene un tanque que almacena gas natural y que se quiere determinar con suficiente precisión, la masa y tipo de hidrocarburos presentes en él para así empezar a hacer las estimaciones de las consecuencias de una ruptura catastrófica de éste. Para este caso se muestra un cálculo basándose en el trabajo de los señores Redlich y Kuong, que con una ecuación cúbica, y un método numérico (en este caso e Newton Rapson) obtienen el valor de Z (factor de compresibilidad) que es una corrección a la ecuación de gas ideal al tener condiciones alejadas de la idealidad.

En la siguiente figura se muestra la información de partida del problema planteado.

Condiciones de operación	Unidades	Valor	componente
TEMPERATURA (T)	K	298.150	
PRESION (T)	Atm	58.071	
Fraccion mol compuesto (i)	Yi	0.950	metano
Fraccion mol compuesto (j)	Yj	0.050	etano
VOLUMEN DEL CONTENEDOR	m3	1,000,000	

Figura 83. Imagen de la hoja de cálculo en la que se observa la información de partida para la estimación de la masa de gas liberada de un tanque a presión

Para este caso se opera a 60kg/cm^2 y a 25ºC, la composición del gas (para este ejemplo) es del 0.95 de fracción mol de metano y el resto de etano (91.02% en masa de metano) y el contenedor es un tanque de un millón de metros cúbicos (como si se tratase de una esfera de 62.035m de diámetro, solo supuesta para este equipo), como siempre, las unidades deben manejarse adecuadamente en todo tipo de cálculo.

A partir de los datos anteriores, es necesario buscar información termodinámica, como el peso molecular, las presiones y temperaturas críticas de cada compuesto y

la constante universal de los gases, a partir de los anteriores, se hace una serie de cálculos que se muestran en la siguiente figura, en ella está el resultado y la descripción de la formula correspondiente a cada uno utilizada, éstas son en si la contribución de los investigadores que desarrollaron esta herramienta.

Constantes Termodinámicas	Detalle y detalles de cálculo	Unidades	Valor
R	Constante de gases	(atm)(L)/(gmol.K)	0.08205
PMi	metano	g por gmol	16.043
Temp critica de comp "i"	metano	K	190.600
Presión critica de comp "i"	metano	atm	45.400
ai	0.42748(R^2)(Tci^2.5)/(Pci)		31.792
bi	0.08664(R)(Tci) /(Pci)		0.030
PMj	etano	g por gmol	30.070
Temp critica de comp "j"	etano	K	305.4
Presión critica de comp "j"	etano	atm	48.2
aj	0.42748(R^2)(Tcj^2.5) /(Pcj)		97.319
bj	0.08664(R)(Tcj) /(Pcj)		0.045
PM mezcla	Y1(Pmi)+Y2(PMj)	g por mol	16.744
aij	(ai^0.5).(aj^0.5)		55.624
am	(Yi^2).ai+(Yj^2).aj+2.Yi.Yj.aij		34.220
bm	Yi(bi)+Yj(bj)		0.031
Am	(am).P/(R^2.T^2.5)		0.192
Bm	bm.P/(R.T)		0.073
Cm	Am-Bm-(Bm)^2		0.114
Corrección de gas ideal por Z	PV=ZNRT	ninguna	ver MN
Ecuación cúbica de RK	f(Z)= Z^3-Z^2+Cm.z- Am.Bm = 0		ver MN
Derivada de la ecc de RK	f(Z)=3.Z^2-2.Z+Cm=0		ver MN
Nueva Z	Zn+1=Zn-f(Z)/f'(Z)		ver MN
Z calculada	Newton Rapson	ninguna	0.8890
Volumen molar	V=ZNRT/P (N=1)	L/gmol	0.37
Densidad de la mezcla	D=(PM mezcla)/(Vol molar)	g/L	44.71
Masa contenida	D*(Volumen del contenedor)	g	**44,709,999.01**

Figura 84. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó

Como se puede ver en la figura anterior, es necesario utilizar un método numérico para encontrar el valor de Z y a partir de éste, calcular el volumen molar, la densidad de la mezcla y finalmente la masa contenida en g, por lo que las iteraciones para Z que parten de los cálculos de esta hoja de cálculo, se muestran a continuación.

Metódo número de solución (Newton-Rapson)				
Iteración	Valor de f(Z)	Valor de f'(Z)	Z	Error
			1	
1	0.100410744	1.114381758	0.90989556	-0.09010444
2	0.015506079	0.77832043	0.88997307	-0.02189536
3	0.000678615	0.710591823	0.88901807	-0.00107307
4	1.52214E-06	0.707405015	0.88901592	-2.4203E-06
5	7.7182E-12	0.707397841	0.88901592	-1.2273E-11
6	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
7	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
8	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
9	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
10	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
11	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
12	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
13	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
14	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
15	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
16	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
17	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
18	-5.20417E-17	0.707397841	0.88901592	1.2488E-16
19	7.28584E-17	0.707397841	0.88901592	-1.2488E-16
20	-5.20417E-17	0.707397841	**0.88901592**	1.2488E-16

Figura 85. Imagen de la hoja de cálculo usada para la estimación de la emisión de la masa de gases desde un tanque a presión que reventó. Se muestra el detalle de la iteración del método numérico usado

La iteración comienza suponiendo una Z de 1, que equivale a decir que la mezcla de gases se comporta como la ecuación de gas ideal propone, con este valor se calcula el valor de f(z) y su derivada, la nueva "Z" se obtiene restándole al valor de la Z el cociente de f(z)/f'(z), mientras que el error se obtiene como $(Z_{n+1}-Z_n)/Z_n$, cuando éste sea menor a la tolerancia, se toma el valor correspondiente de Z. Para fines de cálculo, se hicieron 20 iteraciones y se observa que la última Z tiene un error de $1.2488X10^{-16}$ lo que se considera adecuado.

Haciendo los cálculos según lo antes explicado, la masa contendida de hidrocarburos es de 44.710ton que en caso de una ruptura catastrófica de la contención del recipiente se emitirían al aire.

Con este dato como base se puede estimar la magnitud de una explosión, la zona afectada, si ésta afectaría a otros equipos y/o pudiera causar otras explosiones etc.

Ejemplo 5.3-3 (2.3-3d). Cálculo de las emisiones de COVs por el manejo de una mezcla de solventes usados. Emisiones de un derrame

Continuando con los ejemplos de la serie 2.3-3. Supóngase ahora que hay un derrame de la mezcla de solventes usados y es necesario calcular la emisión correspondiente a la atmósfera mientras no se levanta el charco formado. Puesto que este ejemplo toma de base el 2.3-3c se parte de la misma mezcla de dicho problema.

Adicionalmente se considera (supone) que el derrame permaneció sin ser detectado una hora, más otra en lo que tardó el personal de la planta en responder y otra más que tardó en recuperar la mezcla. Por lo que el derrame tuvo una duración de 3h. La velocidad del viento (promedio) para el evento fue de 10km/h, la temperatura ambiente fue de 27ºC (300K).

Si se considera que la mezcla tiene una composición como la dada en el ejemplo 2.3-3c y tomamos los cálculos realizados en dicho ejemplo para obtener la fracción mol de cada componente en el líquido, la presión parcial absoluta de cada componente (mediante la ecuación de Antoine) y el cálculo de la presión parcial de cada componente (mediante la ley de Raoult) como punto de partida, entonces solo falta estimar el coeficiente de transferencia de masa la emisión de cada componente. La siguiente figura muestra tanto la información de los cálculos previos como los propios de este ejemplo.

Comp.	X (frac mol liq)	Pv (kPa)	Pp (kPa)	Y (frac mol gas)	PM	Ki	Emisión
Benceno	0.114995349	12.6020	1.4492	0.1522	78.0000	3.404E-03	24.9940
Cloroformo	0.09184873	26.1551	2.4023	0.2523	119.3581	2.954E-03	55.0197
TC de carbono	0.032397802	15.3118	0.4961	0.0521	153.8108	2.715E-03	13.4541
Ciclohexano	0.083052196	12.9221	1.0732	0.1127	84.0000	3.321E-03	19.4472
heptano	0.677705923	6.0498	4.1000	0.4306	100.0000	3.134E-03	83.4517
Total			9.5207	1.0000	102.5360		196.3667
Velocidad del viento=		10.00 kg/h			R=	8.314 kPam3/(kgmol K)	
Área del derrame=		15.00 m2			T=	300.00 K	
tiempo del derrame=		3 h					

Figura 86. Imagen de una hoja de cálculo en donde se aprecia la informacion de partida del calculo de las emisiones de COVs por manejo de una mezcla de solventes, así como el resultado de éste

La estimación del coeficiente de transferencia de masa se calcula según la siguiente ecuación:

$$K_i = \frac{0.00438(0.62138V_v)^{0.78}(18/PM_i)^{1/3}}{3.2808}$$

Donde la K representa el coeficiente de transferencia de masa (en m/s), la “V” es velocidad, PM el peso molecular. Los subíndices especifican a que corresponde el valor de la variable. “i” indica la especie química, la “v” es viento (V_v es velocidad del viento promedio). Para el caso del benceno, la ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$K_{CH4} = \frac{0.00438\left(0.62138\left(15.00\frac{km}{h}\right)\right)^{0.78}\left(18/\left(\frac{78kg}{kgmol}\right)\right)^{1/3}}{3.2808} = 3.404X10^{-3}\frac{m}{s}$$

Si se quiere mayor rigor en el cálculo, se tienen que utilizar coeficientes de difusión para cada especie química presente, sustituyendo el término "$(18/PMi)^{1/3}$ por el de "$(Di/0.288)^{1/3}$", en el presente ejemplo se utilizó la primera forma, que es una estimación aceptable. Los coeficientes de difusión, dados en cm^2/s se pueden obtener de manuales de ingeniería (química) o de laboratorio aunque en ocasiones no están disponibles para todas las especies químicas manejadas en la industria.

Así como se mostró el cálculo anterior, se hace lo mismo para el resto de los componentes. Luego se calcula la emisión del evento, mediante la ecuación siguiente.

$$\mathrm{E_i} = \frac{\mathrm{PM_i K_i A_{Der} Pv_i Ti_{Der}}}{\mathrm{RT}}$$

Donde la E representa la emisión generada, PM el peso molecular, K el coeficiente de transferencia de masa, Pv la presión de vapor y Ti el tiempo del evento, el subíndice "i" representa a la especie iesima ("1" para benceno, "2" para cloroformo etc.) y el "der" indica "derrame". En caso de que haya varios eventos como este se hace necesario identificar cada uno. Para el caso del benceno. Para el caso del benceno, la ecuación anterior con las debidas sustituciones de información queda como sigue:

$$\mathrm{E_{CH4}} = \frac{\left(78\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{kgmol}}\right)\left(3.404\mathrm{X}10^{-3}\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right)(15.00\mathrm{m^2})(1.4492\mathrm{kPa})\left(3\mathrm{h}\left(\frac{3600\mathrm{s}}{\mathrm{h}}\right)\right)}{\left(8.314\frac{\mathrm{kPam^3}}{\mathrm{kgmolK}}\right)(300\mathrm{K})} = 24.994\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{evento}}$$

Se hace lo mismo con los otros compuestos. Los resultados están separados por especie y juntos en un total. Puesto que el benceno, el cloroformo y el tetracloruro de carbono hay que evaluar si se sobrepasa el límite de uso y el de emisión (en todos los medios) para decir si se reportan las emisiones en la tabla 5.3 o en la 2.3. Las otras emisiones de los otros compuestos se reportan en la tabla 2.3 en otros pues están por separado. En la sección 5.2 se ven ejemplos que van enfocados principalmente a saber en donde reportar dentro de la COA más que a alguna metodología de cálculo, por lo que pueden ser útiles para esta cuestión administrativa del reporte de la COA.

Las ecuaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa entre la fase líquida y la gaseosa se tomó del Manual Técnico de Estimación de Emisiones (para la manufactura de explosivos en este caso aunque están presentes en otros

manuales también) publicado por el Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI, 2010).

Tabla 5.4.1 Actividades de prevención de la contaminación en sustancias RETC

En esta tabla, se debe capturar la información sobre lo que se hace para evitar la contaminación de sustancias RETC, no se requieren cálculos, solo se debe reportar la información de las actividades de prevención realizadas, a continuación se muestra un ejemplo de una hoja de cálculo para hacerlo.

Ejemplo 5.4.1-1 (2.3-3e), Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs

Continuando con la serie de ejemplos 2.3-3. Puesto que la empresa está realizando una actividad para evitar la transferencia de contaminantes (en RPs), en la tabla 5.4.1 se debe de reflejar dicha acción, los cálculos ya están hechos en los ejemplos anteriores, aquí solamente falta capturar la información general de lo que se hace.

Nombre del material que contiene la sustancia RETC	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS	Edo Fisico	Actividades de prevención	Área de aplicación
Mezcla de solventes usados	Benceno	108-90-7	LN	O: Destilación para reciclaje	PP
Mezcla de solventes usados	Cloroformo	67-66-3	LN	O: Destilación para reciclaje	PP
Mezcla de solventes usados	Tetracloruro de carbono	56-23-5	LN	O: Destilación para reciclaje	PP

Figura 87. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para almacenar la información sobre las actividades de prevención de la contaminación

Dado que esta tabla solo está hecha para sustancias que son RETC, no se colocan el heptano y ciclohexano, aunque como la actividad de prevención de la contaminación también se aplica para ellos, se puede hacer la aclaración en el apartado de observaciones.

Tabla 5.4.2 Reutilización, reciclado, co-procesamiento, tratamiento, incineración y control de sustancias dentro del establecimiento y/o disposición final

Continuando con la prevención de la contaminación, esta tabla se captura en caso de que el establecimiento haya realizado el manejo de sustancias RETC (contenidas en RPs) y/o el control de las emisiones de sustancias RETC; para este caso, se parte de la información de las cantidades de sustancia RETC que se reutilizaron, reciclaron, co-procesaron, trataron, incineraron, que se controlaron dentro del establecimiento y/o confinaron para su disposición final.

El manejo de sustancias RETC (contenidas en los RP), es comúnmente reportada por empresas que presentan servicios de manejo de residuos, y en ocasiones por las generadoras que manejan sus propios residuos.

Es conveniente que las empresas que prestan servicios a terceros, soliciten a éstos la información respecto a la cantidad de sustancias RETC contenida en el residuo peligroso que están recibiendo para el manejo correspondiente (reutilización, reciclaje, co-procesamiento, tratamiento, incineración y/o disposición final), si es que no la pueden determinar por ellos mismos.

En caso de que el establecimiento cuente con alguna actividad de prevención (tabla 5.4.1), que al aplicarla disminuya las emisiones y/o transferencias por debajo del umbral de emisión (por ejemplo, una empresa que cambie a insumos que contengan una menor cantidad de sustancias RETC), entonces el contaminante RETC se reporta en la tabla 2.3 y en la tabla 5.6 se debe de hacer la aclaración pertinente.

Ejemplo 5.4.2-1. (2.3-3f) Actividades de prevención de la contaminación en una empresa que trata sus propios RPs

Para finalizar la serie de ejemplos 2.3-3. Puesto que la empresa está realizando una actividad para reducir la transferencia de contaminantes (en RPs), en la tabla 5.4.2 se debe de complementar la información ingresada en la tabla 5.4.1 y anteriores. En la siguiente figura se muestra la información y los cálculos hechos para poder capturar esta tabla.

Nombre del RP o material	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS	Cantidad anual	Unidad	Calve del método	Eficiencia estimada
Mezcla de solventes usados	Benceno	108-90-7	45,414.81	kg	RS1	99.86%
Mezcla de solventes usados	Cloroformo	67-66-3	54,658.91	kg	RS1	98.34%
Mezcla de solventes usados	Tetracloruro de carbono	56-23-5	25,238.59	kg	RS1	99.89%

Figura 88. Imagen de la hoja de cálculo con el formato de la tabla 5.4.2 y con información de las actividades de prevención de la contaminación a reportar

Las sustancias RETC, como ya se ha visto, son el benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono, contenidos en la mezcla de solventes usados que es el RP original, el # CAS se consigue de cualquier fuente adecuada (hoja de datos de seguridad, del proveedor etc.), la cantidad anual es la masa en kg (para este caso) de los productos recuperados, ricos en cada uno de los compuestos mencionados, el método RS1 corresponde a la destilación, que es la operación utilizada para tratar el RP y obtener los productos antes mencionados, la eficiencia se calculó considerando como 100% la cantidad de cada solvente en el RP original, es decir, para el caso del benceno:

La masa original en el RP de benceno fue de 0.09 en fracción masa de 505,308kg (masa total del RP original), lo que da un total de 45,477.22kg, el producto 1 tiene una masa total (contando impurezas) de 45,414.81kg por lo tanto, la razón de lo que se recuperó y el total es 45,414.81/45,477.22=0.9986 que al multiplicarlo por 100 para convertirlo en porcentaje da 99.86%, se hace lo mismo para el resto de los compuestos mencionados.

Nótese que esta eficiencia considera las pérdidas del cada compuesto por el manejo, el venteo del condensador y en los lodos restantes de la operación.

Para el caso del heptano y ciclohexano, que también se recuperaron, se puede hacer la aclaración en el apartado de “observaciones” con la misma información que la expuesta aquí para las sustancias RETC.

Nota: Hay ocasiones en los que un residuo que se considera “peligroso” se desclasifica como tal cuando surge un proceso que lo utiliza como insumo o materia prima, estos casos se tratan directamente con la SEMARNAT.

Tabla 5.5 Tratamiento y/o disposición de sustancias RETC por prestadores de servicio

Esta tabla solo debe de ser reportada por empresas prestadoras de servicios de manejo de RP y/o aguas residuales (de terceros), que contengan sustancias RETC, por lo general, las empresas generadoras contratan a estas compañías para hacer lo propio con sus residuos.

En esta tabla el prestador de servicios, deberá reportar la cantidad de sustancia RETC recibida a través de los residuos peligrosos o agua residual. Es conveniente que el generador del RP o del agua residual, proporcione información al prestador de servicios respecto a las cantidades de sustancias RETC que le está transfiriendo si es que la empresa tratadora no los puede identificar por si misma.

Como se puede observar, para reportar esta tabla, sólo se requiere recopilar información para proceder a su captura directa, se llena de manera similar a la 5.1, solo que en ella nada más se piden los contenidos de sustancias RETC, no la masa original del residuo que los contiene (como en la 4.1) ni el % de composición correspondiente a cada sustancia RETC, la información de esta tabla es complementaria a la de la 5.4.2 y deben de ser congruentes.

Dado que la información de las tablas 5.5 y 5.4.2 tienen relación, Los cálculos se pueden elaborar juntos en una hoja de cálculo, (de ser necesario) y capturar en cada tabla lo que se pide, a continuación se muestra un ejemplo para poder reportar ambas tablas.

Ejemplo 5.5-1. Reporte de las actividades de prevención y manejo (tabla 5.4.2) de la contaminación y tratamiento o disposición final de sustancias RETC por prestadores de servicio (tabla 5.5 empresas tratadoras de RPs)

En la siguiente figura, se ve un fragmento de una hoja de cálculo utilizada como bitácora para reunir la información solicitada y hacer los cálculos correspondientes, ésta se partió para mejorar la visibilidad, los títulos en azul son los campos solicitados por la tabla 5.5, los que están en verde los pide la 5.4.2, los negros los

solicitan ambas y los campos en rojo fueron agregados para fines del ejemplo y representan, de alguna manera aquellos que adiciona, por conveniencia, la persona encargada de hacer el reporte de la COA.

# de autorización de la empresa tratadora de RPs	Indentificación del generador	Nombre del RP o material que contiene la sustancia RETC	Masa total del RP	Unidad	Nombre de la sustancia RETC contenida	Clave o # CAS de la sustancia RETC
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Dioxinas	S/C10
TREPESA de México	TREPESA de México	Gases de combustión IN1	6.77E+23	ng	Furanos	S/C11
TREPESA de México	QUIMITEC SA de SL	Aguas con residuos crómicos	9.71E+06	L	Cr+6	S/C3
TREPESA de México	Pinturas INT	Mezcla de solventes	2.26E+04	kg	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Ni	S/C5
TREPESA de México	Automotriz del valle	Aguas de lavado	4.85E+04	L	Hg	S/C4
TREPESA de México	TREPESA de México	Residuos de solventes no separables	2.00E+04	L	1-1-1 Tricloroetano	71-55-6

Fracción, conc etc S. RETC en RP	Unidad	Cantidad anual de la S. RETC	unidad	Modalidad de manejo	Cantidad anual eliminada	Unidad	Eficiencia %	RETC que queda	Unidad	Manejo residuo de trat
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
1.53E-17	F. peso	10,340,000	ng	Control de EA	10,338,966	ng	99.990%	1,034	ng	Emisión A
0.0585	mg/L	567,890	mg	Red química	556,532	mg	98.000%	11,358	mg	Emisión H2O
0.12	F. peso	2,708	kg	Recuperación	2,573	kg	95.000%	135	kg	Incineración
0.12	mg/L	5,815	mg	Ad. de metales	5,771	mg	99.250%	44	mg	Emisión H2O
0.238	mg/L	11,533	mg	Ad. de metales	11,261	mg	97.647%	271	mg	Emisión H2O
6.77E-03	F. peso	135	kg	Incineración	135	kg	100.000%	0	kg	Control de EA

Figura 89. Imagen de la hoja de cálculo usada como bitácora para registrar la información a reportar de las actividades de prevención y manejo de la contaminación y del tratamiento y disposición final de sustancias RETC mediante prestadores de servicio

La empresa tratadora en lugar de poner su número de autorización se identifica con su nombre “TREPESA de México” (mejor inventar un nombre que un número), en las dos primeras filas se observa que esta empresa está tratando sus propios residuos generados, que para este caso son gases de combustión provenientes de su incinerador, la sustancias RETC reportadas en este caso son dioxinas y furanos.

Se decidió usar nanogramos para poder tener la misma en todos los cálculos aunque puede variar según se quiera, el programa de reporte de la COA acepta hasta miligramos en las tablas 5.4.2 y 5.5 (aunque en la tabla 2.2 acepta ng/m^3), la fracción en peso del contenido de dioxinas se obtuvo del laboratorio y la eficiencia de remoción del equipo de control de emisiones de ingeniería (para este ejemplo), que es del 99.99%, haciendo el cálculo se tiene: $6.77X10^{23}$ng de gases de combustión generados durante el año, por $1.53X10^{-17}$ en fracción peso, se obtiene una masa de 10,338,966ng para dioxinas, el mismo procedimiento se utiliza para el cálculo de los furanos, de ambos, el sistema de control elimina el 99.99%, haciendo la correspondiente multiplicación se tiene 1,034ng para las dioxinas y 826 para los furanos, mismos que salen como emisión al aire, contenidos en los gases de combustión, los 1,034ng de dioxinas y los 826ng de furanos se deben de reportar en la sección 5.2 también, no en la 2.3 ya que estos contaminantes se reportan, para efectos del RETC desde cualquier cantidad.

Para los residuos crómicos, tratados por reducción química se hace exactamente el mismo procedimiento, la cantidad de Cr^{+6} se expresa como concentración pero el cálculo se sigue haciendo de la misma manera, posiblemente el usuario quiera agregar celdas para ver la concentración de la corriente de salida (emisión líquida o descarga de agua) para verificar que se cumple con la norma y reportarla en la tabla 3.2.3, esta emisión, también se tiene que reportar en la tabla 3.2.3.

Para la mezcla de solventes se procede de igual forma, obteniendo un producto que es 99.9% 1-1-1 Tricloroetano y que tiene valor comercial, éste incluye los 2573kg recuperados de esta sustancia, mismos que se deben de reportar en la tabla 1.3 y en la 5.1 se debe de reportar 2570kg (2573 por 99.9/100) pues se rebasó el umbral de uso (2,500kg) y la composición del producto es cercana de 99.9%, el residuo que queda después de la separación de la mezcla de solventes (suponga que para este caso ya no tienen valor) se envía a incineración en la misma instalación.

Para las aguas de lavado de la empresa “Automotriz del valle” se tienen básicamente 2 sustancias RETC a remover, el Ni y el Hg por adsorción de metales, el cálculo se hace con el mismo procedimiento que los otros casos, tal vez, igual que para el caso de los residuos de la empresa “QUIMITEC SA de SL” sea adecuado calcular las concentraciones de las corrientes de salida (emisiones líquidas o descargas de agua) para asegurarse que se cumple con la norma y para reportarlas en la sección 3.2.3 al igual que la emisión final de estos contaminantes que es de 44 y 271mg de Ni y Hg respectivamente.

Finalmente el último residuo a tratar es el generado por el tratamiento de la separación de solventes, solo para fines de este ejemplo se envió a incineración, como todo el residuo será “destruido” la eficiencia es del 100% aunque dentro de la lista tendrá que figurar, además de los gases de combustión, manifestados aquí y en la tabla 5.2, las cenizas que quedan, si no reciben tratamiento o confinamiento final en la instalación, deberá especificarse su transferencia a otra instalación en la sección 4.1.

Ahora, solo para afinar el reporte, las dos primeras filas corresponden a la tabla 5.4.2 porque son acciones de minimización o prevención de la contaminación, las otras corresponden a la tabla 5.5 porque son RPs de 3ros, los campos en negro corresponden a ambas tablas (la 5.4.2 y la 5.5), los que están en azul a la 5.5 y las que están en verde a la 5.4.2.

Si para el caso de las entradas a las tablas 5.5 y 5.4.2 que también correspondan a las tablas 2.3 y 3.2.3 se diera uno de los supuestos de la metodología 5.2 entonces se deberá hacer lo que corresponda, es decir, dejarlos en esas tablas sí no se iguala o rebasa el umbral de transferencia o emisión o moverlos a la 5.2 si es el caso, (por cada emisión o transferencia en sí misma o con la suma de éstas a diferentes medios y en RPs, se recomienda ver la metodología antes referida).

Puesto que esta empresa tiene medidas que reducen (o previenen) la contaminación,

la información de cómo es que lo hacen se debe de capturar en la tabla 5.4.1 también, especificando el material que contiene la sustancia RETC, el nombre y #Cas o de serie de esta, el estado físico que tiene, las actividades de prevención y las aéreas en donde han sido aplicadas, así para el caso de la primera fila, se tienen gases de combustión que contienen dioxinas cuya clave es S/S10 en estado gaseoso y con un sistema de poscombustión y enfriado rápido de gases para reducir en un 99.99% la emisión de estos compuestos al aire que se pueden clasificar como “otros: equipo de control de emisiones al aire”.

Tabla 5.6 Razones de los cambios en emisiones y/o transferencia de sustancias

En esta tabla, se reporta el porqué de los cambios en las emisiones o transferencias de sustancias RETC de un año de actividades con respecto a otro. Siempre que las cantidades de emisiones o transferencias tengan una diferencia del 10%, deberá de indicar cuál fue la razón del incremento o disminución de las cantidades manifestadas, lo anterior es un complemento a la información capturada en las otras secciones.

ANEXO I

FACTORES DE EMISIÓN DEL SECTOR

Como ya se ha visto, los factores de emisión constituyen una herramienta muy útil para la estimación de emisiones de contaminantes. Esta información es frecuentemente generada por las empresas productivas en colaboración con alguna autoridad (o solas en algunos casos).

En esta parte del documento se resumen los factores de emisión encontrados y aplicables para este sector.

Incineración de residuos médicos

Recuadro 16. Factores de emisión para la incineración de residuos médicos con incineradores de aire controlado. Con información de (USEPA, 1993)

Control	NOx	CO	SO_2	PM	Pb	COT	HCl	BPC tot
Sin control	1.78[A]	1.48[A]	1.09[B]	2.33[B]	0.0364[B]	0.15[B]	16.8[C]	2.33E-5 [E]
LBE/FT				0.455[E]			0.948[E]	
LME/FT			0.188[E]	0.0803[E]	7.99E-4[E]		1.41 [E]	
FT			0.422[E]	0.0876[E]	4.96E-5[E]	0.343[E]	2.82 [E]	
LBE			1.04[E]	1.45[E]	0.0397[E]	7.01E-2[E]	0.0501 [E]	
LAE			0.0129[E]	0.741[E]	0.0349[E]	7.01E-2[E]	6.97E-2 [E]	
IAS/FT			0.192[E]	0.169[E]	31.2[E]	2.35E-2[E]	6.37 [D]	
IAS/IC/FT			0.357[E]	0.0361[E]	4.64E-5[E]		0.45 [E]	
IAS/FT/L			0.00757[E]	1.34[E]	2.58E-5[E]		4.71E-2 [E]	
IAS/PEE				0.367[E]	2.35E-3[E]		0.249 [E]	

Nota 1: Abreviaturas usadas: lavador (L), lavador de baja energía (LBE), lavador de media energía (LME), lavador de alta energía (LAE), inyección de adsorbente seco (IAS), inyección de carbón (IC), precipitador electrostático (PEE), compuestos orgánicos totales (COT), filtro de tela (FT).
Nota 2: Las unidades usadas en la tabla son en kg de contaminante por cada Mg de desecho incinerado
Nota 3: La calidad del factor está presentada como superíndices, la USEPA da la calificación a cada factor de emisión en donde "A" es el mejor.
Nota 4: El factor de emisión para instalaciones sin sistemas de control es el más confiable y se puede utilizar para todas las instalaciones con sistemas de control siempre y cuando se conozca la eficiencia de sus sistemas de control.
Nota 5: Los espacios en blanco se deben interpretar como la ausencia de datos

Recuadro 17. Factores de emisión para la incineración de residuos médicos con incineradores de aire controlado. Con información de (USEPA, 1993).

Control	Al	Sb	As	Ba	Be	Cd	Cr	Cu
Sin control	5.24E-3[E]	6.39E-3 [D]	1.21E-4 [B]	1.62E-3 [D]	3.12E-6 [D]	2.74-E3 [B]	3.88E-4 [B]	6.24E-3 [C]
LBE/FT								
LME/FT		1.55E-4 [E]	1.53E-2 [E]	1.03E-4 [E]		8.89E-5 [E]	1.29E-4 [E]	
FT			1.97E-8 [E]				1.07E-6 [E]	
LBE			7.12E-5 [E]			3.49E-3 [E]	2.07E-4 [E]	4.73E-3 [E]
LAE		2.04E-4 [E]	1.64E-5 [E]			3.72E-2 [E]	5.15E-4 [E]	
IAS/FT	1.51E-3 [E]	1.05E-4 [E]	5.93E-6 [E]	3.70E-5 [E]		1.23E-5 [E]	1.53E-4 [E]	
IAS/IC/FT	1.50E-3 [E]	7.53E-5 [E]	7.32E-6 [E]	3.69E-5 [E]	1.92E-6 [E]	4.99E-5 [E]	9.58E-5 [E]	
IAS/FT/L						6.48E-6 [E]	1.98E-5 [E]	
IAS/PEE			2.51E-6 [E]			2.97E-4 [E]	3.29E-4 [E]	

Nota 1: Abreviaturas usadas: lavador (L), lavador de baja energía (LBE), lavador de media energía (LME), lavador de alta energía (LAE), inyección de adsorbente seco (IAS), inyección de carbón (IC), precipitador electrostático (PEE), compuestos orgánicos totales (COT), filtro de tela (FT).
Nota 2: Las unidades usadas en la tabla son en kg de contaminante por cada Mg de desecho incinerado
Nota 3: La calidad del factor está presentada como superíndices, la USEPA da la calificación a cada factor de emisión en donde "A" es el mejor.
Nota 4: El factor de emisión para instalaciones sin sistemas de control es el más confiable y se puede utilizar para todas las instalaciones con sistemas de control siempre y cuando se conozca la eficiencia de sus sistemas de control.
Nota 5: Los espacios en blanco se deben interpretar como la ausencia de datos

Recuadro 18. Factores de emisión para la incineración de residuos médicos con incineradores de aire controlado. Con información de (USEPA, 1993).

Control	Fe	Mn	Hg	Ni	Ag	Tl	SO_3	HBr
Sin control	7.22E-3 C	2.84E-4 C	5.37E-2 C	2.95E-4 B	1.13E-4 D	5.51E-4 D		2.16E-2 D
LBE/FT								
LME/FT			1.53E-2 E	2.65E-4 E	8.57E-5 E			2.62E-2 E
FT								
LBE	9.47E-3 D	2.33E-4 E	7.75E-3 E	1.64E-2 E				
LAE		3.06E-4 E	8.65E-3 E	1.27E-3 E	2.17E-4 E			
IAS/FT			5.55E-2 E	2.27E-4 E	3.32E-5 E			
IAS/IC/FT			4.87E-3 E	1.42E-4 E	3.59E-5 E			2.21E-3 E
IAS/FT/L			1.78E-4 E				9.07E-3 E	
IAS/PEE			9.05E-3 E	2.42E-4 E				

Nota 1: Abreviaturas usadas: lavador (L), lavador de baja energía (LBE), lavador de media energía (LME), lavador de alta energía (LAE), inyección de adsorbente seco (IAS), inyección de carbón (IC), precipitador electrostático (PEE), compuestos orgánicos totales (COT), filtro de tela (FT).
Nota 2: Las unidades usadas en la tabla son en kg de contaminante por cada Mg de desecho incinerado
Nota 3: La calidad del factor está presentada como superíndices, la USEPA da la calificación a cada factor de emisión en donde "A" es el mejor.
Nota 4: El factor de emisión para instalaciones sin sistemas de control es el más confiable y se puede utilizar para todas las instalaciones con sistemas de control siempre y cuando se conozca la eficiencia de sus sistemas de control.
Nota 5: Los espacios en blanco se deben interpretar como la ausencia de datos

Recuadro 19. Factores de emisión para la incineración de residuos médicos con incineradores de aire controlado. Con información de (USEPA, 1993)

Control	HF	Cl_2
Sin control	7.43E-2 D	5.23E-2 E
LBE/FT		
LME/FT		
FT		
LBE		
LAE		
IAS/FT		
IAS/IC/FT	6.66E-3 E	
IAS/FT/L		
IAS/PEE		

Nota 1: Abreviaturas usadas: lavador (L), lavador de baja energía (LBE), lavador de media energía (LME), lavador de alta energía (LAE), inyección de adsorbente seco (IAS), inyección de carbón (IC), precipitador electrostático (PEE), compuestos orgánicos totales (COT), filtro de tela (FT).
Nota 2: Las unidades usadas en la tabla son en kg de contaminante por cada Mg de desecho incinerado
Nota 3: La calidad del factor está presentada como superíndices, la USEPA da la calificación a cada factor de emisión en donde "A" es el mejor.
Nota 4: El factor de emisión para instalaciones sin sistemas de control es el más confiable y se puede utilizar para todas las instalaciones con sistemas de control siempre y cuando se conozca la eficiencia de sus sistemas de control.
Nota 5: Los espacios en blanco se deben interpretar como la ausencia de datos

Recuadro 20. Factores de emisión para la incineración de residuos médicos con incineradores de aire controlado, particularmente para dibenzo para-dioxinas cloradas (CDD en inglés). Con información de (USEPA, 1993).

Compuesto	S/C	FT	LH	IAS/FT	IAS/IC/FT	IAS/PEE
TCDD						
2,3,7,8-	2.73E-8 E	3.36E-9	6.45E-11 E	2.81E-10 E	4.11E-10 E	8.65E-11 E
Total	5.01E-7 B	6.17E-8	1.34E-8 E	3.25E-9 E		
PeCDD						
1,2,3,7,8-			3.04E-10 E			
Total			2.77E-10 E			
HxCDD						
1,2,3,6,7,8-	1.89E-10 E		9.05E-10 E			
1,2,3,7,8,9-	6.07E-10 E		1.14E-9 E			
1,2,3,4,7,8-			4.61E-10 E			
Total			2.89E-10 E			
HpCDD						
1,2,3,4,6,7,8	2.62E-9 E		3.47E-9 E			
Total			9.91E-10 E			
OCDD total	1.11E-8 E					
Total CDF	1.07E-5 E	1.34E-6 E	9.18E-7 E	1.72E-7 E	2.69E-8 E	

Nota 1: Abreviaturas usadas: lavador (L), lavador de baja energía (LBE), lavador de media energía (LME), lavador de alta energía (LAE), inyección de adsorbente seco (IAS), inyección de carbón (IC), precipitador electrostático (PEE), compuestos orgánicos totales (COT), filtro de tela (FT), tetracloro dibenzo para-dixona (TCDD), pentacloro dibenzo para-dioxina (PeCDD), hexacloro dibenzo para-dioxina (HxCDD), heptacloro dibenzo para-dioxina (HpCDD), octacloro dibenzo para-dioxina (OCDD). Los números indican las posiciones de los cloros como sustituyentes en la estructura molecular

Nota 2: Las unidades usadas en la tabla son en kg de contaminante por cada Mg de desecho incinerado

Nota 3: La calidad del factor está presentada como superíndices, la USEPA da la calificación a cada factor de emisión en donde "A" es el mejor.

Nota 4: El factor de emisión para instalaciones sin sistemas de control es el más confiable y se puede utilizar para todas las instalaciones con sistemas de control siempre y cuando se conozca la eficiencia de sus sistemas de control.

Nota 5: Los espacios en blanco se deben interpretar como la ausencia de datos

Recuadro 21. Factores de emisión para la incineración de residuos médicos con incineradores de aire controlado, particularmente para los dibenzo furanos clorados (CDF en inglés). Con información de (USEPA, 1993).

Compuesto	S/C	FT	LH	IAS/FT	IAS/IC/FT	IAS/PEE
TCDF						
2,3,7,8-	1.2E-7 E	1.97E-8 E	6.30E-9 E	2.47E-9 E	3.65E-10 E	8.66E-10 E
Total	3.61E-6 B	6.39E-7 E	2.22E-7 E	6.96E-8 E	5.07E-09 E	
PeCDF						
1,2,3,7,8-	3.78E-10 E		5.22E-10 E			
2,3,4,7,8-	1.04E-9 E		1.53E-9 E			
Total			3.09E-9 E			
HxCDF						
1,2,3,7,7,8-	3.77E-9 E		4.48E-9 E			
1,2,3,6,7,8-	1.26E-9 E		1.76E-9 E			
2,3,4,6,7,8-	3.59E-9 E		4.80E-9 E			
1,2,3,7,8,9-			1.76E-10 E			
Total			2.55E-9 E			
HpCDF						
1,2,3,4,6,7,8	8.78E-9 E		8.97E-9 E			
1,2,3,4,7,8,9	1.36E-9 E		1.75E-9 E			
Total			9.56E-10 E			
OCDF total	3.71E-8 E		2.45E-10 E			
Total CDD	3.58E-5 B	4.25E-6 E	2.46E-6 E	7.37E-7 E	4.74E-8 E	

Nota 1: Abreviaturas usadas: lavador (L), lavador de baja energía (LBE), lavador de media energía (LME), lavador de alta energía (LAE), inyección de adsorbente seco (IAS), inyección de carbón (IC), precipitador electrostático (PEE), compuestos orgánicos totales (COT), filtro de tela (FT), tetracloro dibenzo furano (TCDF), pentacloro dibenzo furano (PeCDF), hexacloro dibenzo furano (HxCDF), heptacloro dibenzo furano (HpCDF), octacloro dibenzo furano (OCDF). Los números indican las posiciones de los cloros como sustituyentes en la estructura molecular

Nota 2: Las unidades usadas en la tabla son en kg de contaminante por cada Mg de desecho incinerado
Nota 3: La calidad del factor está presentada como superíndices, la USEPA da la calificación a cada factor de emisión en donde "A" es el mejor.
Nota 4: El factor de emisión para instalaciones sin sistemas de control es el más confiable y se puede utilizar para todas las instalaciones con sistemas de control siempre y cuando se conozca la eficiencia de sus sistemas de control.
Nota 5: Los espacios en blanco se deben interpretar como la ausencia de datos

Recuadro 22. Factores de emisión para la incineración de residuos médicos con incineradores rotatorios inclinados (kilns rotatorios). Con información de (USEPA, 1993).

Cont.	Sin control	SR/FT	SR/IC/FT	LAE	SR/FT
CO	1.91E-1	1.94E-2	2.50E-2	3.00E-2	
NOx	2.31	2.63	2.45	2.04	
SO_2	5.43E-1	3.24E-1	1.50E-1		
PM	17.3	1.54E-1	3.78E-2	4.27E-1	
COT	3.33E-2	2.05E-2	2.53E-2	1.08E-2	
HCl	22.1	1.34E-1	1.79E-1	14.7	
HF	4.65E-2	1.50E-2			
HBr	5.25E-1	3.00E-2	9.48E-3		
H_2SO_4				14.9	
Al	3.6E-1		1.31E-3		2.09E-3
Sb	9.96E-3		7.04E-5		1.15E-4
As	1.66E-4				
Ba	4.46E-2		6.25E-5		1.35E-4
Be	2.41E-5				2.91E-6
Cd	7.53E-3		1.21E-5		2.68E-5
Cr	2.21E-3		3.86E-5		4.92E-5
Cu	9.77E-2		2.06E-4		3.12E-4
Pb	6.19E-2		3.69E-5		9.47E-5
Hg	4.34E-2		3.93E-3		3.33E-2
Ni	1.77E-3		1.79E-5		4.34E-5
Ag	6.51E-5		4.03E-5		4.61E-5
Tl	3.79E-4				

Nota 1: Abreviaturas usadas: lavador de alta energía (LAE), secador de rocío (SR), inyección de carbón (IC), compuestos orgánicos totales (COT), filtro de tela (FT).
Nota 2: Las unidades usadas en la tabla son en kg de contaminante por cada Mg de desecho incinerado
Nota 3: La calidad de todos estos factores es "E" en donde "A" es el mejor.
Nota 4: Los espacios en blanco se deben interpretar como la ausencia de datos

Recuadro 23. Factores de emisión para la incineración de residuos médicos con incineradores rotatorios inclinados (kilns rotatorios), particularmente para dioxinas (CDD) y furanos (CDF). Con información de (USEPA, 1993).

Compuesto	Sin control	SR/FT	SR/IC/FT
2,3,7,8-TCDD	3.30E-10	2.26E-10	3.21E-11
TCDD total	3.61E-9	2.08E-9	7.77E-11
Total CDD	3.75E-7	2.90E-8	1.01E-8
2,3,7,8 TCDF	8.37E-9	8.42E-9	2.48E-10
TCDF total	1.27E-7	9.58E-8	5.74E-9
CDF total	2.60E-6	3.96E-7	3.78E-8

Nota 1: Abreviaturas usadas: secador de rocío (SR), inyección de carbón (IC), filtro de tela (FT), tetracloro dibenzo para-dioxina (TCDD), dibenzo para-dioxinas cloradas (CDD en inglés), tetracloro dibenzo furano (TCDF en inglés), dibenzo furanos clorados (CDF en inglés)

Desengrasado con solventes (limpieza de superficies)

Recuadro 24. Factores de emisión de COVs no metánicos para operaciones de desengrasado con solventes. Tomado de (USEPA, 1981)

Periodo de operación	**Pérdida per cápita**
Anual	1.8kg
Diario	5.8g

Recuadro 25. Factores de emisión de COVs no metánicos para operaciones de desengrasado con solventes en frio en pequeña escala. Tomado de (USEPA, 1981)

Tipo de desengrasado	**Actividad medida**	**Factor de emisión sin control**
Todos (general)	Solvente consumido	1000kg/Mg
Limpieza en frio		
-Toda la unidad	Unidades en operación	0.30Mg/año/unidad
--Pérdida de solvente en residuos		0.165Mg/año/unidad
--Ejecución		0.075Mg/año/unidad
--Evaporación del baño y el rociado		0.06Mg/año/unidad
-Toda la unidad	Superficie y ciclo de servicio	0.4kg/h/m2
Con vapor (abierto)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	9.5Mg/año/unidad
-Toda la unidad	Superficie y ciclo de servicio	0.7kg/h/m2
Vapor (en transporte)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	24Mg/año/unidad
Sin bullir (en transporte)		
-Toda la unidad	Unidades en operación	47Mg/año/unidad

Recuperación de solventes

En el recuadro siguiente se da información sobre las emisiones a la atmósfera de sistemas de recuperación de solventes.

Recuadro 26. Emisión de COVs y partículas sólidas totales de la unidad de recuperación de solventes. Tomado de (USEPA, 1980)

Fuente de emisión	Contaminante	Factor de emisión[1] promedio (kg/ton)
Tiro del tanque de almacenamiento	COVs	0.01 (0.002 - 0.04)
Tiro del condensador	COVs	1.65 (0.26 - 4.17)
Chimenea del incinerador[3]	COVs	0.01
Chimenea del incinerador	PST	0.72 (0.55 - 1.0)
Emisiones fugitivas		
Derrame[3]	COVs	0.10
Carga	COVs	0.36 (0.00012 - 0.71)
Fugas	COVs	ND
Fuentes abiertas	COVs	ND

ND = No hay valores.

Nota 1 Todos los factores de emisión son para equipos de proceso sin control, excepto para las chimeneas del incinerador. Los promedios se obtienen del intervalo de valores disponibles. Los factores para estas fuentes están dados en término de kg/ton de solvente recuperado. Los intervalos están en paréntesis.
Nota 2 El tanque de almacenamiento es de techo fijo.
Nota 3 Solamente hay un valor disponible.

Vehículos automotores

Para estimar las emisiones de vehículos industriales (montacargas, grúas con motores de combustión interna, etc.) mediante factores de emisión, se requiere la siguiente información:

- potencia del motor o combustible utilizado,
- factor de carga,
- horas de uso durante el año de reporte (si se utiliza la potencia de motor).

La emisión para vehículos industriales se estima con base en la potencia del motor:

$$E_x = P * Top * FC * FE_x$$

donde:
E_x = emisión de x para un motor específico (kg/año).
P = potencia promedio del motor (kW).
Top = tiempo de operación del vehículo (horas/año).
FC = factor de carga según el tipo de equipo (adimensional).
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/kWh).

Los factores de emisión se pueden obtener del Apéndice B del *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008). Los factores de carga obtenidos de ese manual se muestran en la siguiente tabla:

Recuadro 27. Factores de carga para la estimación de emisiones de contaminantes provenientes de vehículos automotores (NPI, 2008).

Tipo de vehículo industrial	Factor de carga
Carro[1]	0.25
Autobús[1]	0.25
Camiones (vehículos pesados)	0.25
Montacargas	0.20
Tractor de cadenas	0.55
Tractor de ruedas	0.55
Tractor de ruedas equipado (Dozer)	0.55
Transportador de rasquetas	0.50
Niveladora	0.50
Cargadora de ruedas	0.50
Cargadora de cadenas	0.50
Camiones fuera de carreteras	0.50
Aplanadora	0.50

1 Usados en terreno escabroso o caminos poco marcados

Otro método de estimación es por medio de factores de emisión basados en el consumo de combustible:

$$E_x = FE_x * Q * FC$$

donde:
FE_x = factor de emisión de x para un motor y combustible específico (kg/L o kg/kg),
Q = consumo anual de combustible (kg/año o L/año).

Estos factores también están disponibles en el *Manual de técnicas de estimación de emisiones para motores de combustión* (NPI, 2008).

Los factores de emisión presentados aquí y muchos otros de la USEPA se pueden consultar en la compilación de factores de emisión del WebFIRE, perteneciente a la USEPA (USEPA, 2012).

El usuario puede consultar además, los textos del AP42. La sección 2 para mayor información sobre factores de emisión, documentos de soporte y respaldo, referencias y otros detalles sobre el manejo y disposición de residuos sólidos. La sección 1 para operaciones de combustión, la 3 para fuentes estacionarias de combustión como turbinas y motores, la 4 para fuentes de evaporación, la sección 7 para instalaciones de almacenamiento o alguna otra parte del AP42 según se requiera.

Se recomienda ampliamente que el usuario consulte directamente las referencias de donde se obtuvo esta información, tanto para obtener los factores de emisión a usar como para una mejor comprensión de lo que los autores ofrecen para así, aprovechar mejor esta herramienta.

Es posible que existan otras fuentes de factores de emisión, además de las mostradas y referidas en esta guía dada la gran diversidad de procesos, mejoras, modificaciones, investigación y desarrollo constante al respecto que podrían ser útiles para algún usuario en un momento dado.

ANEXO II

FACTORES DE EMISIÓN DE COMBUSTIÓN

Los siguientes factores de emisión son aplicables a todos los sectores industriales.

Equipos de combustión (factores del IPCC)

Los siguientes recuadros contienen información a manera de factores de emisión para estimar las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO_2, CH_4 y N_2O a partir de combustibles fósiles utilizados en equipos de generación de energía eléctrica y de calentamiento. La SEMARNAT utiliza estos factores para el cálculo de emisiones de gases de efecto invernadero (para otros contaminantes, se pueden usar otras fuentes, como el AP-42, secciones I y III)

Recuadro 28. Poder calorífico de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	(MJ/kg)[a]			Miles de Btu/lb)[a]		
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**	**Intervalo**	**Valor Típico**	**Valor del IPCC[e]**
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	21-34	29	varía	9-15	12	
Carbón bituminoso	9-36	30	varía	4-15	13	
Carbón sub-bituminoso	11-29	21	varía	5-12	9	
Carbón de lignito	6-23	16	varía	3-10	7	
Carbón de coque	21-36	29		9-15	12	
Combustible patentado	14-33	30	varía	6-14	13	
BKB	8-23	21	varía	3-10	9	
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	38-55	51		16-24	22	
Gas natural seco	39-55	52		17-24	22	
Metano	-	55.6			23.9	
Etano	-	51.9			22.3	
Propano	-	50.4			21.7	
Butano	-	49.5			21.3	
Isobutano	-	49.5			21.3	
n-Butano	-	49.4			21.3	
Líquidos del gas natural	46-55	52	varía	20-24	22	
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	37-48	46	varía	16-21	20	
Gasolina de motor/petrol	46-48	47	47.2	20-21	20	20.3
Gasolina de aviación	47-50	48		20-22	21	
Destilado	43-49	46	45.6	19-21	20	19.6

Tipo de combustible	(MJ/kg)[a] Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]	Miles de Btu/lb)[a] Intervalo	Valor Típico	Valor del IPCC[e]
Combustóleo No.1	43-46	46		19-20	20	
Combustóleo No.2	44-49	46		19-21	20	
Combustóleo No.4	45-47	46		19-20	20	
Destilado residual	39-48	43	42.3	17-21	19	18.2
Combustóleo No.5	39-47	43		17-20	19	
Combustóleo No.6	39-48	43		17-21	19	
Keroseno para jet	46-47	46.9	46.9	19.8-20.2	20.2	20.2
Keroseno (otro)	46-48	47	47.1	19.8-20.7	20	20.3
Coque de petróleo	29-42	33	32.6	12-18	14	14.0
Gas Licuado de Petróleo	45-53	50	49.8	19-23	22	21.4
Nafta	33-49	47	47.4	14-21	20	20.4
Asfalto/bitumen	41-43	42	42.3	18-19	18	18.2
Pitch	37-41	40		16-18	17	
Lubricantes	40-46	43	42.3	17-20	19	18.2
Ceras	44-47	46		19-20	20	
Aceite de pizarra bituminosa (“Shale oil”)	36-42	38	37.9	15-18	16	16.3
Pizarra bituminosa (“oil shale” o esquisto o lutita bituminosa)	5-12	10	9.9	2-5	4	4.3
Otros combustibles						
Peat[b]	13-21	16		5-9	7	
Plásticos de desperdicio	17-43	30		7-19	13	
Alquitrán	22-36	30	29.5	9-15	13	12.7
Combustible derivado de llantas	27-38	36		12-16	15	
Biomasa						
Madera (seca)	14-22	20	varía[f]	6-9	9	
Madera (húmeda)	6-14	11	varía[f]	3-6	5	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	14-19	16	varía[f]	6-8	7	
Licor negro	10-15	14		4-6	6	
Gas de vertedero[c]	9-24	13		4-10	6	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	9-24	13		4-10	6	
Biodiesel	38-44	40		16-19	17	
Turpentina	39-45	44		17-19	19	
Aceites vegetales	32-48	40		17-21	19	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO" y humedad en el gas.
[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas

[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo
[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines”·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa

Recuadro 29. Contenido de carbón de diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	(kg C/GJ)			(lb C/Millón Btu)		
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Valor del IPCC[e]**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Valor del IPCC[e]**
Combustibles basados en el carbón						
Carbón de antracita	25-30	27	25.5	58-70	63	59.2
Carbón bituminoso	22-26	24	24.5	51-60	56	57.0
Carbón sub-bituminoso	23-28	25	24.9	54-65	58	57.8
Carbón de lignito	23-29	26	26.2	53-67	60	60.9
Carbón de coque	26-38	29		60-88	67	
Combustible patentado	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
BKB	23-30	25	24.5	53-70	58	57.0
Combustibles basados en el gas natural						
Gas natural	13-16	14		30-37	33	
Gas natural seco	13-16	14	13.8	30-37	33	32.0
Metano	-	13.5		-	31.3	
Etano	-	15.4		-	35.8	
Propano	-	16.2		-	37.7	
Butano	-	16.7		-	38.9	
Isobutano	-	16.7		-	38.9	
n-Butano	-	16.8		-	38.9	
Líquidos del gas natural	13-17	16	16.3	30-40	38	38.0
Combustibles basados en el petróleo						
Petróleo crudo	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Gasolina de motor/petrol	17-19	18	18.0	40-44	42	41.7
Gasolina de aviación	17.7-18.0	17.9		41-42	41.6	
Destilado	18-20	19	19.2	42-46	44	44.6
Combustóleo No.1	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.2	18-20	19		42-46	44	
Combustóleo No.4	18-20	19		42-46	44	
Destilado residual	20-21	20.5	20.0	46-49	47.6	46.6
Combustóleo No.5	20-21	20.5		46-49	47.6	
Combustóleo No.6	20-21	20.5		46-49	47.6	
Keroseno para jet	18-19	18.5	18.5	42-44	43.0	43.1
Keroseno (otro)	18-19.5	18.6	18.6	42-45	43.3	43.3
Coque de petróleo	24-27	26	26.1	56-63	60	60.7
Gas Licuado de Petróleo	15-17	16	16.3	35-40	38	38.0
Nafta	17-19	19	19.0	40-44	44	44.2
Asfalto/bitumen	20-22	21	20.9	46-51	49	48.6
Pitch	20-21	21		46-49	49	
Lubricantes	18-21	19	19.0	42-49	44	44.1

Tipo de combustible	(kg C/GJ) Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]	(lb C/Millón Btu) Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC[e]
Ceras	18-20	19		42-46	44	
Shale oil (líquido)	17-21	19	19.0	40-49	44	44.2
Oil shale	24-29	28	27.6	56-67	65	64.2
Otros combustibles						
Peat[b]	25-28	27	27.5	58-65	63	63.8
Plásticos de desperdicio	19-26	22		44-60	51	
Alquitrán	20-22	21		46-51	49	
Combustible derivado de llantas	20-29	22		46-67	51	
Biomasa						
Madera (seca)	23-29	26		53-67	60	
Madera (húmeda)	23-29	26		53-67	60	
Fuelwood (approx. 20% humedad)	23-29	26		53-67	60	
Licor negro	22-25	23		51-58	53	
Gas de vertedero[c]	-	13.5		-	31.3	
Biogás de tratamiento de aguas[c]	-	13.5		-	31.3	
Biodiesel	19-24	21		44-56	49	
Turpentina	19-20	19		44-46	44	
Aceites vegetales	19-24	21		44-56	49	

[a] Seco a menos que se haga notar lo contrario.

[b] El valor puede verse afectado significativamente por el contenido de humedad del combustible

[c] El valor puede verse significativamente afectado por la fracción de aire, CO2 y humedad en el gas.
[d] Se usaron capacidades caloríficas altas porque están más relacionadas al contenido de carbono que las capacidades caloríficas bajas

[e] Los valores del IPCC han sido convertidos de capacidades caloríficas bajas a las altas mediante una regla de dedo
[f] Ver la tabla 1-13 en el documento "Revised IPCC 1996 Guidelines·, p. 1.45 para valores de varios combustibles basados en la biomasa

Recuadro 30. Factores de oxidación para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

combustible/Tipo de tecnología	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC
Combustibles basados en el carbón	91-100%	99%	98%
Calentadores nuevos		99%	
Calentadores viejos		98%	
Calentadores Stoker		98%	
Combustibles basados en el gas natural	99-100%	100%	99.5%
Combustibles basados en el petróleo	97.5-100%	100%	99%
Motores de combustión interna de gasolina		100%	
Motores de combustión interna de diesel		99%	
Otros equipos de combustión		99%	
Otros combustibles	91-100%	99%	

combustible/Tipo de tecnología	Intervalo	Valor típico	Valor del IPCC
Turba (peat)		99%	99%[a]
Plásticos de desecho		99%	
Alquitrán		99%	
Combustibles derivados de llantas usadas		99%	
Biomasa	90-100%	98%	
Madera (seca)		98%	
Madera (húmeda)		98%	
Leña (“Fuelwood” approx. 20% humedad)		98%	
Licor negro		98%	
Gas de vertedero[c]		100%	
Biogás de tratamiento de aguas[c]		100%	
Biodiesel		99%	
Turpentina		100%	
Aceites vegetales		99%	

[a] 99% para generar electricidad y <99% para uso comercial y residual

Recuadro 31. Factores de emisión para metano y óxido nitroso para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	CH_4		N_2O	
Tipo de combustible / Sector	**(kg/GJ)***	**(lb/Millón Btu)**	**(kg/GJ)**	**(lb/Millón Btu)**
Carbón				
Generación de energía	0.001	0.002	0.001	0.003
Manufactura y construcción	0.011	0.024	0.001	0.003
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.003
Residencial	0.316	0.734	0.001	0.003
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.001	0.003
Gas natural				
Generación de energía	0.001	0.003	0.000	0.000
Manufactura y construcción	0.006	0.013	0.000	0.000
Comercial / Institucional	0.006	0.013	0.000	0.000
Residencial	0.006	0.013	0.000	0.000
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.006	0.013	0.000	0.000
Petróleo				
Generación de energía	0.003	0.007	0.001	0.001
Manufactura y construcción	0.002	0.005	0.001	0.001
Comercial / Institucional	0.011	0.024	0.001	0.001
Residencial	0.011	0.024	0.001	0.001
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.011	0.024	0.001	0.001
Madera y pulpa de madera				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010

Tipo de combustible / Sector	CH_4		N_2O	
	(kg/GJ)*	(lb/Millón Btu)	(kg/GJ)	(lb/Millón Btu)
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010
Carbón activado (Charcoal)				
Generación de energía	0.211	0.489	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.211	0.489	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.211	0.489	0.001	0.002
Residencial	0.211	0.489	0.001	0.002
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.211	0.489	0.001	0.002
Otros, biomasa y desechos				
Generación de energía	0.032	0.073	0.004	0.010
Manufactura y construcción	0.032	0.073	0.004	0.010
Comercial / Institucional	0.316	0.734	0.004	0.010
Residencial	0.316	0.734	0.004	0.010
Agricultura/Silvicultura/Pesca	0.316	0.734	0.004	0.010

* Al convertir unidades, puede ser necesario incrementar las cifras significativas para mantener la precisión del cálculo

Recuadro 32. Densidades para diferentes combustibles utilizados en la industria y en la generación de energía eléctrica. Tomado de (WRI, 2005)

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Combustibles basados en el carbón								
Carbón de antracita								
Carbón bituminoso Carbón sub-bituminoso								
Carbón de lignito								
Carbón de coque Combustible patentado								
BKB								
Combustibles basados en el gas natural[c]								
Gas natural	0.6-0.9	0.7			0.037-0.055	0.043		
Gas natural seco	0.6-0.9	0.7			0.037-0.056	0.043		
Metano	-	0.67			-	0.042		
Etano	-	1.3			-	0.079		
Propano	-	1.9			-	0.12		
Butano	-	2.5			-	0.16		
Isobutano	-	2.5			-	0.16		
n-Butano	-	2.5			-	0.16		
Líquidos del gas			0.42-0.54	0.47			3.5-4.5	3.9

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
natural								
Combustibles basados en el petróleo								
Petróleo crudo			0.7-0.9	0.8			5.8-7.5	6.7
Gasolina de motor/petrol			0.73-0.76	0.74			6.1-6.3	6.2
Gasolina de aviación			0.7-0.72	0.71			5.8-6.0	5.9
Destilados			0.82-0.95	0.84			6.8-7.9	7.0
Combustóleo No.1			0.82-0.85	0.84			6.8-7.1	7.0
Combustóleo No.2			0.82-0.85	0.85			6.8-7.1	7.1
Combustóleo No.4			0.91-0.95	0.93			7.6-7.9	7.8
Destilados residuales			0.93-1.03	0.94			7.8-8.6	7.8
Combustóleo No.5			0.93-0.95	0.94			7.8-7.9	7.8
Combustóleo No.6			0.89-1.01	0.94			7.4-8.5	7.8
Keroseno para jet			0.76-0.83	0.79			6.3-6.9	6.6
Keroseno (otro)			0.79-0.82	0.80			6.6-6.8	6.7
Coque de petróleo								
Gas LP			0.53-0.55	0.54			4.5-4.6	4.5
Nafta			0.75-0.82	0.77			6.3-6.8	6.4
Asfalto/bitumen								
Pitch								
Lubricantes			0.8-1.1	1.0			6.7-9.2	8.3
Ceras								
Shale oil (liquid)			0.96-1.00	1.0			8.0-8.3	8.3
Oil shale								
Otros combustibles								
Peat[b]								
Plásticos de desperdicio								
Alquitrán								
Combustible derivado de llantas								
biomasa								
Madera (seca)								
Madera (húmeda) Fuelwood (approx. 20% humedad)								
Licor negro								
Gas de vertedero[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.075	0.056		
Biogás de tratamiento de aguas[c]	0.67-1.2	0.9			0.042-0.076	0.056		
Biodiesel			0.96-1.00	0.85			6.9-7.2	7.0
Turpentina			-	0.87			-	7.2

	Gaseoso (kg/m^3)[a,b]		Líquido (kg/L)[b]		Gaseoso (lb/ft^3)[a,b]		Líquido (lb/gal)[b]	
Tipo de combustible	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**	**Intervalo**	**Valor típico**
Aceites vegetales			0.96-1.00	0.90			7.4-7.5	7.5

a Los valores de densidad son muy sensibles a los cambios en la temperatura y presión. Los valores mostrados son a temperatura ambiente y presión atmosférica estándar
b Seco a menos que se mencione lo contrario
c A temperatura ambiente y presión atmosférica estándar

La SEMARNAT utiliza los factores del IPCC para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero. Para otros contaminantes se puede recurrir al AP42 Sección I "External combustión sources" y en la sección III "Stationary internal combustión sources". El compilado de factores de emisión del WebFIRE incluye a todos presentes en el AP42 y otros usados en donde se pueden consultar de forma rápida.

Emisión de dioxinas y Furanos (PNUMA)

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), división de Tecnología, Industria y Economía dentro del marco del Programa Interinstitucional para el manejo adecuado de los productos químicos (IOMC que es un acuerdo de colaboración entre el PNUMA, OIT, FAO, OMS, ONUDI, UNITAR y OCDE), publicó en diciembre del año 2005, el Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos que muestra los resultados de estudios realizados para identificar y cuantificar la emisión de dioxinas y furanos en la industria mediante herramientas de cálculo como factores de emisión, mismos que se muestran a continuación (PNUMA, 2005).

Nota importante de las Naciones Unidas sobre la información presentada: Con el fin de evitar errores en el uso de esta información, es necesario que los usuarios lean y comprendan el documento fuente (PNUMA, 2005), antes de utilizar la información de factores de emisión presentada en el mismo.

Recuadro 33. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de incineración de desechos. Tomado de (PNUMA, 2005)

			Subcategorías de fuentes	**Vía posible de liberación (µg EQT/t)**					
								Residuo	
Cat.	**Subcat.**	**Clase**		**Aire**	**Agua**	**Suelo**	**Producto**	**Cen. vol.**	**Cen. dep**
1			**Incineración de desechos**						
	a		**Incineración de desechos sólidos municipales**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	3,500		NA	NA	0	75
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	500	15

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
								Residuo	
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Cen. vol.	Cen. dep
		3	Combustión controlada, buen SCCA	30		NA	NA	200	7
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.5		NA	NA	15	1.5
	b		**Incineración de desechos peligrosos**						
		1	Tecnología simple de combustión, sin sistema CCA	35,000		NA	NA	9,000	
		2	Combustión controlada, mínimo SCCA	350		NA	NA	900	
		3	Combustión controlada, buen SCCA	10		NA	NA	450	
		4	Alta tecnología combustión, SCCA sofisticado	0.75		NA	NA	30	
	c		**Incineración de desechos médicos**						
		1	combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	40,000		NA	NA		200
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	3,000		NA	NA		20
		3	Combustión controlada en lotes, buen SCCA	525		NA	NA	920	
		4	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	d		**Incineración de agregados ligeros**						
		1	Combustión en lotes, sin o mínimo SCCA	1,000		NA	NA	ND	ND
		2	Combustión controlada en lotes, sin o mínimo SCCA	50		NA	NA		
		3	Alta tecnología continua, SCCA sofisticado	1		NA	NA	150	
	e		**Incineración de lodos de alcantarilla**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	50		NA	NA	23	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	4		NA	NA	0.5	
		3	Estado del arte, SCCA completo	0.4		NA	NA	0.5	
	f		**Incineración de desechos de madera y de biomasa**						
		1	Hornos antiguos, en lotes, sin/escaso SCCA	100		NA	NA	1,000	
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	10		NA	NA	10	

Cat.	Subcat.	Clase	Subcategorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)					
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo Cen. vol.	Residuo Cen. dep
		3	Estado del arte, SCCA completo	1		NA	NA	0.2	
	g		**Combustión de carcasas de animales**						
		1	Hornos antiguos, por lotes, en lotes, sin/escaso SCCA	500		NA	NA		
		2	Actualizado, continuo, algún SCCA	50		NA	NA		
		3	Estado del arte, SCCA completo	5		NA	NA		

Recuadro 34. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de metales ferrosos y no ferrosos (incluye tratamientos superficiales en inmersiones calientes). Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
2			**Producción de metales ferrosos y no ferrosos**					
	a		**Sinterización de hierro**					
		1	Alto reciclado de desechos, incl. materiales contaminados por aceite	20	ND	ND	ND	0.003
		2	Escaza utilización de desechos, planta bien controlada	5	ND	ND	ND	0.003
		3	Alta tecnología, reducción de emisiones	0.3	ND	ND	ND	0.003
	b		**Producción de coque**					
		1	Sin limpieza del gas	3	0.06	ND	ND	ND
		2	SCCA con postcombustión/retención del polvo	0.3	0.06	ND	ND	ND
	c		**Plantas de producción de hierro y acero y fundiciones**					
			Plantas de hierro y acero					
		1	Chatarra sucia, pre tratamiento de la chatarra, controles limitados	10	ND	ND	NA	15
		2	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión y filtro de tela	3	ND	ND	NA	15
		3	Chatarra limpia/hierro virgen, postcombustión, hornos BOF, EAF	0.1	ND	ND	NA	1.5
		4	Altos hornos con SCCA	0.01	ND	ND	NA	ND
			Fundiciones					

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		1	Cubilote de aire frío o tambor rotatorio sin SCCA	10	ND	ND	ND	ND
		2	Tambor rotatorio, filtro de tela	4.3	ND	ND	NA	0.2
		3	Cubilote de aire frío, filtro de tela	1	ND	ND	NA	8
		4	Cubilote de aire caliente u horno de inducción, filtro de tela (fundería)	0.03	ND	ND	NA	0.5
			Plantas de galvanizado por inmersión en caliente					
		1	Instalaciones sin SCCA	0.06	NA	NA	NA	ND
		2	Instalaciones sin etapa de desengrasado, buen SCCA	0.05	NA	NA	NA	2,000
		3	Instalaciones con etapa de desengrasado, buen SCCA	0.02	NA	NA	NA	1,000
	d		**Producción de cobre**					
		1	Sec. Cu - tecnología básica	800	ND	ND	ND	630
		2	Sec. Cu - bien controlada	50	ND	ND	ND	630
		3	Sec. Cu - control óptimo de PCDD/PCDF	5	ND	ND	ND	300
		4	Fundición y moldeado de Cu/aleaciones de Cu	0.03	ND	NA	NA	ND
		5	Cu primario, bien controlado, con alimentación de materiales secundarios	0.01	ND	NA	NA	ND
		6	Fundición primaria de cobre sin alimentación de materiales secundarios	ND	ND	NA	NA	NA
	e		**Producción de aluminio**					
		1	Procesamiento de chatarra de Al, tratamiento mínimo de material de entrada y simple retención del polvo	150	ND	NA	NA	200
		2	Tratamiento la chatarra bien controlado, buen SCCA	35	ND	NA	NA	400
		3	Tratamiento la chatarra bien controlado, filtro de manga, inyección de cal	5	ND	NA	NA	100
		4	Proceso optimizado para el abatimiento de PCDD/PCDF	1	ND	NA	NA	100
		5	Secado de virutas, raspaduras (plantas simples)	5	ND	NA	NA	NA

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		6	Desengrasado térmico, horno rotativo, postcombustión, filtro de manga	0.3	NA	NA	NA	NA
		7	Plantas de aluminio primario puro	ND	NA	NA	NA	ND
	f		**Producción de plomo**					
		1	Producción de Pb a partir de chatarra separadores de batería de PVC	80	ND	NA	NA	ND
		2	Producción de plomo a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 algún SCCA	8	ND	NA	NA	5
		3	Producción de Pb a partir de chatarra libre de PVC/Cl_2 en hornos modernos, con depurador	0.5	ND	NA	NA	ND
		4	Producción de plomo primario	0.3	ND	NA	NA	ND
	g		**Producción de zinc**					
		1	Horno sin ningún control de polvo	1,000	ND	NA	NA	ND
		2	Hornos de briquetado en caliente/rotativos, control básico	100	ND	NA	NA	ND
		3	Controles de contaminación completos,	5	ND	NA	NA	ND
		4	Fusión del zinc	0.3	ND	NA	NA	ND
		5	Producción de zinc primario	ND	ND	NA	NA	ND
	h		**Producción de bronce y latón**					
		1	Eliminación térmica de aceites de las virutas	2.5	NA	NA	NA	NA
		2	Hornos de fundición simples	10		NA	NA	ND
		3	Chatarra mezclada, hornos de inducción, filtros de tela	3.5	ND	NA	NA	125
		4	Equipos sofisticados, como hornos de inducción con SCCA	0.1	ND	NA	NA	ND
	I		**Producción de magnesio**					
		1	Producción mediante termo tratamiento de MgO/C en Cl_2; sin tratamiento del efluente, deficiente S CCA	250	9,000	NA	ND	0
		2	Producción mediante de MgO/C en Cl_2, control completa de la contaminación	50	24	NA	ND	9,000

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		3	Proceso de reducción térmica	3	ND	NA	NA	ND
	j		**Producción térmica de metales no ferrosos (ej. Ni)**					
		1	Chatarra contaminada, simple o ningún SCCA	100	ND	ND	ND	ND
		2	Chatarra limpia, buen SCCA	2	ND	ND	ND	ND
	l		**Trituradora (p.ej. automóviles)**					
		1	Plantas de desguaces de metales	0.2	NA	NA	ND	ND
	m		**Recuperación térmica de cobre de cables**					
		1	Quema de cables a cielo abierto	5,000	ND	ND	ND	ND
		2	Horno básico con postcombustión y depurador húmedo	40	ND	NA	ND	ND
		3	Quema de motores eléctricos y zapatas de freno, etc.; dotado de postcombustión	3.3	ND	NA	ND	ND

Recuadro 35. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de energía y calefacción. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/TJ)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
3			**Generación de energía y calefacción**					
	a		**Centrales eléctricas de combustibles fósiles**					
		1	Calderas de energía que queman conjuntamente desechos/ combustible fósil	35	ND	NA	NA	ND
		2	Calderas de energía que queman carbón	10	ND	NA	NA	14
		3	Calderas de energía que queman aceite pesado	2.5	ND	NA	NA	ND
		4	Plantas de generación de energía que queman esquisto bituminoso	1.5	ND	NA	NA	ND
		5	Calderas de energía que queman aceite ligero/ gas natural	0.5	ND	NA	NA	ND
	b		**Centrales eléctricas de biomasa**					
		1	Calderas alimentadas por biomasa (ex. madera)	500	ND	NA	NA	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/TJ)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		2	Calderas alimentadas por madera limpia	50	ND	NA	NA	15
	c		**Combustión de gas proveniente de rellenos sanitarios, biogás**					
		1	Calderas que queman gas de relleno/biogás, motores/turbinas/antorchas, quema con llama	8	ND	NA	NA	NA
	d		**Combustión de biomasa para uso doméstico (calefacción, cocina)**					ng EQT/kg cenizas
		1	Estufas alimentadas por madera contaminada/ biomasa		1,500	ND	NA	NA	1,000
		2	Estufas alimentadas por madera virgen/biomasa		100	ND	NA	NA	10
	e		**Calefacción doméstica-combustibles fósiles**					ng EQT/kg cenizas
		1	Estufas que queman carbón con alto contenido de cloro		15,000	ND	NA	NA	30,000
		1	Estufas que queman carbón		100	ND	NA	NA	5,000
		2	Estufas que queman petróleo		10	ND	NA	NA	NA
		3	Estufas que queman gas natural		1.5	ND	NA	NA	NA

Recuadro 36. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
4			**Producción de productos minerales**					
	a		**Hornos de cemento**					
		1	Hornos de ejosa vertical	5	NA	NA	ND	ND
		2	Hornos antiguos húmedos, temperatura del PES>300 °C	5	NA	ND	ND	NA
		3	Hornos húmedos, temperatura PES/FT de 200 °C a 300ºC	0.6	NA	ND	ND	NA
		4	Hornos húmedos, temperatura de PES/FT <200ºC y todos los tipos de hornos secos con pre calcinador/pre calentador, temperatura <200ºC	0.05	NA	ND	ND	NA
	b		**Cal**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	10	ND	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.07	ND	ND	ND	ND
	c		**Ladrillos**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
	d		**Vidrio**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.015	NA	ND	ND	ND
	e		**Cerámica**					
		1	Ciclón/sin control de polvo, combustibles deficientes o contaminados	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	Buena retención de polvo	0.02	NA	ND	ND	ND
	f		**Mezclado de asfalto**					
		1	Planta de mezclado sin depuración de gases	0.07	NA	ND	ND	ND
		2	Planta de mezclado con filtro de tela, depurador húmedo	0.007	NA	ND	ND	0.06
	g		**Procesamiento de esquistos bituminosos**					
		1	Fraccionamiento térmico	ND	ND	ND	ND	ND
		2	Pirolisis de esquistos bituminosos	0.003	NA	ND	0.07	2

Recuadro 37. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos minerales. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
5			**Transportes**					
	a		**Motores de 4 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	2.2	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	0.1	NA	NA	NA	NA
		3	Combustible sin plomo, con catalizador	0.00	NA	NA	NA	NA
	b		**Motores de 2 tiempos**					
		1	Combustible con plomo	3.5	NA	NA	NA	NA
		2	Combustible sin plomo, sin catalizador	2.5	NA	NA	NA	NA
	c		**Motores diesel**					
		1	Motores diesel	0.1	NA	NA	NA	ND
	d		**Motores de aceite pesado**					
		1	Todos los tipos	4	NA	NA	NA	ND

Recuadro 38. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de combustión a cielo abierto. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
6			**Procesos de combustión a cielo abierto**					
	a		**Quemas/fuegos de biomasa**					
		1	Incendios forestales	5	ND	4	NA	ND
		2	Incendios de praderas y brezos	5	ND	4	NA	ND
		3	Quema de residuos agrícolas (en el campo), impactados, en condiciones deficientes de combustión	30	ND	10	NA	ND
		4	Quema de residuos agrícolas (en el campo), no impactados	0.5	ND	10	NA	ND
	b		**Incendios, quema de desechos, incendios de vertederos, incendios industriales, incendios accidentales**					
		1	Incendios de vertederos	1,000	ND	600	NA	600
		2	Incendios accidentales de viviendas, fábricas	400	ND	400	NA	400
		3	Quema no controlada de desechos domésticos	300	ND	600	NA	600
		4	Incendios accidentales de vehículos (por vehículo)	94	ND	18	NA	18
		5	Quema de madera a cielo abierto (construcción/demolición)	60	ND	10	NA	10

Recuadro 39. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
7			**Producción de químicos y bienes de consumo**					
	a		**Fábricas de pasta y papel***					
			Calderas (per tonelada de pulpa))					
		1	Calderas de licor negro, quema de lodos y madera	0.07				NA
		2	Calderas de cortezas solamente	0.2				50
			Descargas acuosas y productos					
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibras no madera, impactadas		ND		30	ND
		2	Proceso kraft, antigua tecnología (Cl2)		4.5		8	4.5
		3	Proceso kraft, tecnología mixta		1		3	1.5
		4	Papeles/pastas al sulfito, antigua tecnología		ND		1	ND
		5	Proceso kraft, moderna tecnología (ClO_2)		0.06		0.5	0.2
		6	Papel al sulfito, nueva tecnología (ClO2, TLC)		ND		0.1	ND
		7	Pasta reciclada		ND		1	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		8	Papeles reciclados provenientes de desechos de papel contaminados		ND		10	
		9	Papeles/pulpas recicladas de papeles modernos		ND		3	ND
	b		**Industria química**					
			Pentaclorofenol (PCP)					
		1	Producción europea/americana (cloración de fenol con Cl_2)				2,000,000	
		2	Producción china (termólisis de HCH)				800,000	
		3	PCP-Na				500	
			Bifenilos policlorados (BPC)					
		1	Poco clorado, como Clophen A30, Aroclor 1242				15,000	
		2	Clorado medio, como Clophen A40, Aroclor 1248				70,000	
		3	Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254				300,000	
		4	Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260				1,500,000	
			Plaguicidas clorados					
		1	Acido, 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), puro				7,000	
		2	2,4,6-triclorofenol (2,4,6-PCPh)				700	
		3	Dichlorprop				1,000	
		4	Acético, 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)				700	
		5	Eter, 2,4,6-trichlorofenil-4'-nitrofenilo (CNP = cloronitrofen)					
			Antiguo tecnología				300,000	
			Nueva tecnología				400	
			Cloroanilo					
		1	*p*-cloroanilo por cloración de fenol				400,000	
		2	*p*-cloroanilo por hidroquinona				100	
		3	Colorantes con base de cloroanilo (antiguo proceso, clase 1)				1,200	
		4	*o*-cloroanilo por cloración de fenol				60,000	
			Clorobencenos					
		1	p-diclorobencenos	ND	NA	NA	39	ND
		2	o-diclorobencenos	ND	NA	NA	0	ND
		3	1,2,4-Triclorobenceno	ND	NA	MA	0	3,000
			Producción de cloro alcali					
			Producción de cloro alcali usando ánodos de grafito	NA	NA	NA	NA	1,000
			ECD/VCM/PVC					
		1	Antigua tecnología, EDC/VCM/PVC		1	NA		ND
		2	Plantas modernas, EDC/VCM/PVC	0.4	0.5	NA	0.03	10
		3	Plantas modernas, PVC solamente	0.0003	0.03	NA	0.1	0.2
	c		**Industria de petróleo**					
		1	Todos tipos (antorchas) (µg EQT/TJ)**	8	NA	NA	NA	ND

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
	d		**Plantas textiles**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	100	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	0.1	ND
	e		**Plantas de cuero**					
		1	Límite superior	NA	ND	NA	1,000	ND
		2	Límite inferior	NA	ND	NA	10	ND

*Los factores de emisión se refieren a toneladas de pulpa secadas por aire (tSA)
*expresado en TJ. El factor de emisión en base al volúmen de gas quemado, es de 0,0003 µg TEQ/m³

Recuadro 40. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de producción de productos químicos y bienes de consumo (complemento). Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categoría	Vía posible de liberación (µg EQT/t)	
				Agua (pg EQT/L)	Residuo (µg EQT/t lodos)
7	a		Industria de pulpa y papel		
			Liberaciones al agua		
		1	Proceso Kraft, gas cloro, fibra distinta de madera, tratamiento con PCP	300	ND
		2	Proceso Kraft, tecnología antigua (Cl_2)	70	100
		3	Tecnología mixta (TLC pero parcialmente Cl_2 en la primer etapa)	15	30
		4	Papeles al sulfito, tecnología antigua (libre de cloro)	2	ND
		5	Proceso Kraft, tecnología moderna (ClO_2)		10
		6	Papeles al Sulfito, nueva tecnología (ClO_2,TLC)		ND
		7	Pasta termo mecánica		
		8	Papel reciclado de desecho de papel contaminado*	30	30
		9	Papel reciclado de papeles modernos	ND	ND

Recuadro 41. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de varios tipos. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
8			**Varios**					
	a		**Secado de biomasa**					
		1	Madera limpia	0.007	NA	ND	0.1	ND
		2	Forraje verde	0.1	NA	ND	0.1	ND
		3	Biomasa tratada con PCP o de otra manera	10	NA	ND	0.5	ND
	b		**Crematorios**					

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		1	Sin control (por cremación)	90	NA	ND	NA	NA
		2	Control intermedio (por cremación)	10	NA	ND	NA	2.5
		3	Control óptimo (por cremación)	0.4	NA	ND	NA	2.5
	c		**Ahumaderos**					
		1	Combustión de madera tratada combinada de desechos	50	NA	ND	ND	2,000
		2	Combustible limpio, sin postcombustión	6	NA	ND	ND	20
		3	Combustible limpio, con postcombustión	0.6	NA	ND	ND	20
	d		**Residuos de limpieza en seco**					
		1	Textiles pesados, tratados con PCP, etc.	NA	NA	NA	NA	3,000
		2	Textiles normales	NA	NA	NA	NA	50
	e		**Consumo de tabaco**					
		1	Cigarros puros (por unidad)	0.3	NA	NA	NA	NA
		2	Cigarrillos (por unidad)	0.1	NA	NA	NA	NA

Recuadro 42. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos en procesos de disposición final. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
9			**Manejo de desechos**		µg TEQ/m³			µg TEQ/m³
	a		**Lixiviado de rellenos**					
		1	Desechos peligrosos*	NA	0.2	NA	NA	50
		2	Desechos non peligrosos*	NA	0.03	NA	NA	6
	b		**Desagües de cloacas y tratamiento**					
		1	Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA				
			Sin evacuación de lodo	NA	0.005	NA	NA	1,000
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	1,000
		2	Ambiento urbano					
			Sin evacuación de lodo	NA	0.002	NA	NA	100
			Con evacuación de lodo	NA	0.0005	NA	NA	100
		3	Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	10
	c		**Vertido al agua**					
			Industriales, domésticas mezclada con posibilidad de cloro	NA	0.005	NA	NA	NA
			Ambiento urbano	NA	0.0002	NA	NA	NA
			Plantas de tratamiento remotas y residenciales o modernas	NA	0.0001	NA	NA	NA
	d		**Compostado**					
		1	Todas las fracciones orgánicas	NA	NA	NA	100	NA

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Vía posible de liberación (µg EQT/t)				
				Aire	Agua	Suelo	Producto	Residuo
		2	Desechos de jardín, cocina	NA	NA	NA	15	NA
		3	Materiales verdes; ambientes no impactados	NA	NA	NA	5	NA
	e		**Eliminación de desechos de aceites**					

*Sin remoción de lodos. Los lodos que se pierden en el sistema de canales o se remueven tienen que ser estimados. No hay una formula general para esta estimación.

Recuadro 43. Factores de emisión para la estimación de emisiones de dioxinas y furanos generados en puntos calientes en la industria. Tomado de (PNUMA, 2005)

Cat.	Subcat.	Clase	Sub categorías de fuentes	Producto (µg EQT/t)
10			**Identificación de puntos calientes**	
	a		**Sitios de producción de sustancias orgánicas cloradas**	
		1	Clorofenoles y derivados de PCB	
		2	Otras sustancias orgánicas cloradas	
	b		**Lugares de producción de cloro**	
		1	Con electrodos de grafito	
		2	Sin electrodos de grafito	
	c		**Preparación de fenoles/plaguicidas clorados**	
	d		**Lugares de aplicación de plaguicidas contaminados por dioxina**	
	e		**Fabricación de madera**	
		1	Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	
		2	Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	
	f		**Fabricación de madera**	
			Con uso de pentaclorofenol, otros conservadores que contienen dioxina	15,000
			Sin uso de PCP, no abiertos al medio ambiente	70,000
			Clorado medio, como Clophen A50, Aroclor 1254	300,000
			Muy clorado, como Clophen A60, Aroclor 1260	1,500,000
		1	Con derrames	
		2	Sin derrames	
	g		**Vertidos de desechos/residuos de categorías 1-9**	
	h		**Lugares de accidentes importantes**	
	i		**Dragado de sedimentos**	

DESARROLLO DE FACTORES DE EMISIÓN

PROTOCOLO GENERAL

Un factor de emisión es una herramienta para estimar la emisión de contaminantes al medio ambiente, generados durante un proceso productivo o actividad. Este factor,

usualmente un número, relaciona una cierta cantidad de uno o más contaminantes liberados al medio ambiente con otro valor que a su vez se involucra un aspecto del proceso productivo o actividad realizada. En muchos casos, los usuarios de estos factores asumen que estos factores son un promedio de emisiones a largo plazo de las instalaciones o puntos de emisión de alguna categoría.

Para ciertas actividades, las emisiones se estiman a partir de ecuaciones empíricas. En el caso típico, éstas relacionan variables independientes de la fuente a sus emisiones. Dependiendo del criterio del usuario, estas herramientas pueden ser clasificadas como factores de emisión o no, la USEPA por ejemplo si los clasifica como tales aunque son relativamente pocos comparados con los primeros pues requieren de una mayor inversión y tiempo, por lo que sus resultados deben de valer la pena al estimar emisiones, cosa que no siempre se consigue. Otras herramientas de estimación tienen una mayor precisión y exactitud en la estimación de emisiones son los balances de materia y energía, consideraciones de ingeniería y modelos matemáticos generalmente aplicados a un programa de cálculo, estas herramientas en algunos casos, pueden simplificar su contenido hasta generar factores de emisión como los antes descritos, haciendo la estimación más simple y manteniendo un nivel de exactitud y precisión aceptables o incluso buenos.

Puesto que la generación de factores de emisión es una tarea que no puede generarse sin la participación de las personas involucradas en el proceso o actividad que genera emisiones, como investigadores, diseñadores, constructores, operadores entre otros. Las autoridades involucradas en la generación de políticas ambientales, (que también se relacionan con las económicas y sociales), alientan a dichas personas a participar. Todos pueden hacerlo (incluso deben hasta cierto punto), usualmente aquellos que operan los procesos o actividades generadoras, son los que más frecuentemente, en colaboración con alguna autoridad, generan estas herramientas por estar directamente en contacto con la fuente y lidiar con los diferentes aspectos de ella, entre ellos el ambiental (al menos lo mínimo pedido por las regulaciones ambientales actuales).

Para generar factores de emisión en una empresa, proceso o actividad que genera emisiones contaminantes, se tiene que hacer un esfuerzo que muchas veces está muy relacionado con el conocimiento y control del proceso productivo (generador de emisiones). El contar con un buen control y administración muchas veces hace más fácil es generar estos factores, a continuación se dan una serie de recomendaciones para que una empresa pueda contribuir con factores de emisión que mejoren la estimación de emisiones de contaminantes.

Política ambiental

Esta tarea consiste en fijar una política ambiental en la empresa que realiza el proceso o actividad generadora de emisiones, es decir, la empresa tiene que tomar una decisión sobre que tan importante es el aspecto ambiental es para ella y de qué forma va a empujarla (comunicación interna, asignación de responsabilidades, presupuestos, metas y objetivos, fechas límite, medición de avances) y manifestarla

en hechos concretos (resultados cuantificables preferentemente).

Decisión

Para la generación de factores de emisión, muchas veces es necesario hacer un espacio en la política antes citada para la generación de herramientas de estimación de emisiones, en primera instancia para medir las propias y así poder detectar áreas de oportunidad y determinar medidas para mejorarlas. En segunda, para aportar la información generada y ayudar a la autoridad y a otras empresas para hacer estimaciones de emisión de contaminantes y/o mejorar las existentes.

Por lo general, las empresas de transformación (sector químico, metalúrgico, minero, petrolero, de residuos entre otras) tienen actualmente una serie de políticas como la ambiental, la económica, de manejo de recursos, personal tecnología, entre muchas otras que se relacionan unas con otras, en donde se puede incluir este esfuerzo (si es que no se hace ya) o mejorarlo, por ejemplo para revisar los factores existentes, actualizarlos, publicarlos etc.

En algunas casos, el personal de investigación, ingeniería o algún otro, puede tener parte del trabajo hecho (incluso sin una política explicita de la compañía) por la naturaleza de sus responsabilidades, lo que hace que el trabajo más rápido, fácil y en ocasiones más barato.

Obtención de información

Ya que hay la decisión de hacer esta aportación, lo primero consiste en recolectar toda la información disponible al respecto, es decir, la información del proceso, de contaminantes que se puedan generar, los estudios que se han realizado (del proceso o actividad propia u otras similares), la información de instituciones dedicadas al medio ambiente (Como la USEPA de los Estados Unidos de América, los documentos del NPI de Australia, los documentos BREF de la Unión Europea y generados (a partir de los BREF) por cada país (España y Alemania han desarrollado guías particulares para sus necesidades) entre otras (Canadá, Japón etc.).

Definición de un candidato para factor de emisión

A partir del análisis de la información, se determina que factores de emisión vale la pena generar. Esta decisión puede estar en función de los siguientes criterios:

1. De un área de oportunidad en las listas de factores de emisión existentes (USEPA, NPI, BREF, etc.) ya sea para generar uno no existente para el caso particular de la empresa o para mejorar actualizar algunos otros. Sobre todo para contaminantes regulados local, nacional o internacionalmente y/o particularmente agresivos para la salud humana y/o el medio ambiente en general.
2. Según la posibilidad de generar dados apropiados para el trabajo (o existencia de éstos), dependiendo de cuestiones técnicas.
3. Según los recursos económicos, humanos y tecnológicos estimados para la

generación del trabajo.

Realización

Esta etapa depende de las previas y será en función a lo que se haya determinado, las actividades a realizar pueden ser desde la implementación de una bitácora de registro de emisiones clara y confiable con el posterior análisis matemático hasta la definición de un plan de muestreo, asignación de personal y recursos, contratación de expertos (particulares o con las autoridades correspondientes) y/o empresas para diversas tareas (equipo de muestreo adicional, laboratorios certificados).

Para validad, o incluso publicar el factor en algún documento oficial (como el AP42 de la USEPA), es importante tomar en cuenta los protocolos que el editor de dicho documento toma en cuenta para poder incluirlo y clasificarlo, la clasificación consiste en darle un valor de confianza o solidez para ser utilizado o no por un tercero y para poder, en algún momento, tener una idea o incluso un cálculo de la incertidumbre de los estimados de emisiones.

Nota: La validación de la forma de calcular o estimar emisiones es importante porque esta información es de interés para autoridades reguladoras de emisiones en todos los niveles y sirve para determinar políticas ambientales que buscan beneficiar a todos, por lo que es sumamente recomendable que se tomen en cuenta disipaciones de estos organismos (SEMARNAT, USEPA, NPI, BREF etc.).

Análisis de datos

Ya que se han obtenido los dados, o en algunos casos, se ha implementado el sistema de obtención de ellos (como los monitoreos continuos en línea), ahora se tiene que elegir un protocolo adecuado para generar el factor de emisión, esta forma depende mucho del tipo de información generada, se pueden usar desde promedios aritméticos hasta ajustes de datos (regresiones polinomiales, logarítmicas, comparación de poblaciones etc.).

En el caso de que se esté haciendo un balance de materia y/o energía del proceso, los resultados de estos análisis sirven para poder afinar sus resultados, darles mayor solidez y en ocasiones a partir de estos balances, hacer factores de emisión.

Si se tiene algún algoritmo de cálculos de ingeniería o incluso un modelo matemático (implementado de alguna forma), los análisis sirven para comparar las predicciones hechas por estas herramientas con la realidad y afinar sus parámetros. En los últimos casos (balances, cálculos de ingeniería, modelos matemáticos) por lo general el esfuerzo y costo del esfuerzo es mucho mayor al de solo generar factores de emisión, además la planeación de actividades suele ser considerablemente diferente (y algunas veces mucho más compleja) aunque se espera que los resultados sean notablemente más exactos y precisos.

En algunos casos, las herramientas muy precisas y exactas de estimación de emisiones no son más adecuadas que los factores de emisión para otras empresas que tienen procesos similares ya que requieren de más información, de un mayor conocimiento del proceso y muchas veces, aunque sean procesos similares, se tienen particularidades que el primer proceso (el que generó la herramienta) tiene o no respecto al segundo (el que tiene la empresa que quiere usar la herramienta), por lo que si del balance, cálculos de ingeniería o modelo matemático se pueden derivar factores de emisión más generales, la aportación a la comunidad es más útil.

Igual que en el caso anterior, es importante que el análisis de la información sea el adecuado para poder publicar el factor de emisión. Algunas instituciones como la EPA revisan los protocolos de análisis de datos (adecuados o aprobados) para publicar el factor de emisión y calificarlo.

Determinación de la herramienta (usualmente el valor del factor de emisión)

Ya con los análisis hechos adecuadamente se determina el valor del factor de emisión, se hace la clasificación (en el caso de la USPEA por lo pronto), se integra la documentación correspondiente de apoyo y de ser posible se compara con resultados de otros procesos similares.

Muchas veces, las instituciones ambientales (como la USEPA) toman los datos o "factores" (previamente escogidos) de distintas empresas o plantas con algún proceso o actividad similar para hacer un análisis más grande y determinar un factor más general. De ser el caso, este proceso se documenta también para hacerlo accesible al que requiera conocer como fue obtenido el factor de emisión en cuestión y determinar si es útil o no a sus intereses o al menos saber que tan confiable es.

Responsabilidad asociada al uso de factores de emisión generados por el usuario

Puesto que la generación de factores de emisión generados por la industria puede llegar a representar un conflicto de intereses al ser las emisiones de contaminantes (particularmente de algunos) un aspecto regulado y cuyo control y prevención puede implicar inversiones cuantiosas, es que se anima al industrial a ser responsable con su desarrollo y uso. También por este motivo es que instituciones como la USEPA tienen un sistema de reporte que documenta el desarrollo de estos factores de emisión para uso particular del que los creó (al menos) conocido como WebFIRE mediante el ERT (Electronic Reporting Tool). En México no existe todavía una estructura similar aunque si se le pide a la empresa que justifique con la SEMARNAT la estimación de sus emisiones y en este caso, la forma en que se desarrollo el factor de emisión propio.

En los Estados Unidos de América el mecanismo tiene un grado mayor de institucionalización y se describe brevemente ya que algo de su sistema se puede tomar como ejemplo (con las debidas proporciones y considerando las diferencias entre los dos países).

El ERT del WebFIRE es una aplicación hecha en Microsoft Access® hecha por la USEPA para ayudar a las empresas a planear y reportar los resultados de pruebas y monitoreos de emisiones (incluidos los enfocados a desarrollar factores de emisión). Esta aplicación reemplaza la planificación manual, la compilación de información y la elaboración del reporte, y las evaluaciones de calidad de los datos. Si es usado adecuadamente, el ERT también facilita la coordinación entre la empresa o instalación generadora de emisiones, el consultor o contratista encargado de las pruebas y la agencia de regulación (por ejemplo para cumplimiento y demostraciones) en la planificación y preparación de las pruebas de emisión. En la página de la USEPA están disponibles estas herramientas, que incluyen una versión en Microsoft Excel® del ERT y una lista de métodos de prueba de la USEPA.

El ERT documenta la siguiente información clave; parte de ella la requieren los métodos de prueba para fuentes (de contaminantes) estacionarios:

- Especificación del SCC (que es un código que describe su actividad industrial algunas empresas en México lo usan),
- Información del proceso sobre entradas de aire o venteos,
- Tasas de flujo durante la prueba,
- Descripciones de la fuente, unidad de proceso y sistemas de control asociados a la prueba,
- Fallos o anomalías de la operación del proceso durante la prueba,
- Diagrama de flujo del proceso,
- Lugares de muestreo,
- Métodos de prueba utilizados,
- Desviaciones hechas a partir de los métodos utilizados,
- Flujos de salida y concentraciones de contaminantes.

En el caso de México existen trámites que piden esta información para estudios de emisiones y hay empresas que los hacen que están debidamente capacitadas y acreditadas para apoyar a las generadoras (de emisiones). Sin embargo, para el asunto de generar factores de emisión todavía hay que trabajar y lo hecho por la USEPA puede servir de apoyo.

ANÁLISIS DE DATOS PARA LA GENERACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN

Una vez que se tiene la información de las pruebas de emisión, es necesario contar con una serie de herramientas para garantizar que la información sea filtrada y manejada adecuadamente con el fin de generar el factor de emisión deseado. A continuación se presentan varios protocolos usados por la USEPA para analizar la información generada (en corridas de prueba, operación normal etc.) y poderla manejar adecuadamente.

Procedimientos para manejar datos que están por debajo del límite inferior de detección de la prueba

En algunos casos, el resultado de las emisiones de un proceso o actividad, no es una tasa de emisión de algún contaminante, sino una determinación en la que el contaminante "objetivo" no se encuentra presente ni sobre el límite mínimo de detección (LMD) del método de laboratorio utilizado. El LMD es la concentración mínima de una sustancia que puede ser medida y reportada con un nivel de confianza (estadística) determinada de que se encuentra presente en una concentración mayor a cero. Cada método o análisis tiene un LMD según sus características. Para este tipo de análisis, el nivel de confianza pedido es del 99% (de ahí que la USEPA tenga una lista de métodos de prueba). En otras palabras, el LMD es la cantidad (o concentración) más pequeña de una sustancia que el método analítico puede distinguir de cero con el nivel de confianza especificado, de la lectura producida por una muestra "blanco" o muestra de control.

El LMD es un parámetro estadístico y no químico ni fisicoquímico. Un LMD puede variar de una sustancia a otra y de un proceso de muestreo y análisis a otro. La variabilidad se debe a los analistas involucrados en el proceso, los equipos, sustancias químicas y procedimientos de control y aseguramiento de calidad empleados. En cada corrida es importante que se conozca el LMD definido con el intervalo de confianza seleccionado para poder procesar adecuadamente los resultados que están debajo de éste. Llamados DLD (debajo del límite de detección) para fines de este documento.

La USEPA ha desarrollado procedimientos específicos para los casos en donde algunos o todos los resultados recopilados de las pruebas o mediciones son DLD y posiblemente se incluyan en un juego de datos a usarse para desarrollar un factor de emisión. Estos son los siguientes.

Recuadro 44. Criterios usados por la USEPA para manejar colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión, que contienen datos por debajo del límite de detección de la prueba analítica usada. Con información de la USEPA

Tipo de colección de datos	**Procedimientos para manejar los datos**
En la colección de datos todos están DLD	No se determina un factor de emisión; Se reporta que el factor esta DLD y el valor del LMD se agrega a los comentarios
La colección de datos contiene algunos valores DLD. Si el total de valores, después de eliminar aquellos superfluos, es de10 o menos	El factor de emisión se calcula usando los valores por encima del límite de detección y usando ½ del LMD para cada valor DLD siempre y cuando el ½ del LMD es igual o menor al dato más alto de la colección. Cuando el ½ del LMD es mayor al valor más alto de la colección. El valor DLD es excluido
La colección de datos contiene datos DLD y después de eliminar aquellos superfluos, es de 11 o más.	Se excluyen del cálculo todos los valores DLD. Se toman en cuenta los demás

La USEPA considera que cada valor en una lista se integra como el promedio de al menos 3 corridas o tomas. Por lo que una colección de 10 valores o datos proviene de 30 muestras individuales. Esto es importante tomando en cuenta el teorema del límite central que dice a grandes rasgos que si se tienen 30 o más muestras

individuales, la distribución de éstas se asemeja a una distribución normal (en caso de que esta distribución describa a la población) en cuyo caso las características estadísticas son fácilmente identificables y confiables.

El término “corrida” se refiere concretamente al tiempo requerido para recolectar la muestra y a la cantidad de contaminante emitido en ese tiempo. El término “prueba” se refiere al tiempo en el cual se realizan corridas separadas, generalmente son tres, así como al promedio aritmético del contaminante emitido en ese periodo de tiempo.

Procedimientos para determinar valores fuera de tendencia

Después de que una colección de datos se ha seleccionado para ser la base del desarrollo de factores de emisión y el análisis de valores DLD se ha realizado, es necesario hacer una serie de pruebas que identifiquen valores en la colección de datos que no se conforman o integran en la tendencia o patrón establecido por los otros considerados (llamados “outliners” en inglés). Varias de estas pruebas estadísticas están incorporadas al WebFIRE de la USEPA.

Los datos de emisiones por lo regular forman distribuciones logarítmicas normales, por lo tanto, es razonable suponer que las pruebas estadísticas para determinar valores fuera de patrón son las adecuadas para la mayoría de los casos y que las correspondientes colecciones de datos obtenidas forman distribuciones logarítmicas normales a las que se les pueden aplicar las siguientes pruebas.

La prueba Q de Dixon se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 3 a 6 intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales. La prueba de Grubbs se utiliza para determinar valores fuera de patrón de 7 o más intervalos de promedio en distribuciones normales o logarítmicas normales.

La USEPA en su aplicación WebFIRE utiliza una alfa de “0.20” lo que quiere decir que está dispuesta a correr un riesgo del 20% de rechazar un valor válido. Para fines de generación de factores de emisión, la USEPA sugiere incluir todos los valores de corridas individuales (incluso aquellos considerados por otros como fuera de patrón si es que los valores aun son identificables) en el cálculo de los promedios de pruebas antes de aplicar la prueba de valores fuera de patrón.

De forma general, el WebFIRE de la USEPA aplica el siguiente algoritmo. Si se tienen 3 o menos valores, no se hace la prueba de valores fuera de patrón ya que el análisis estadístico no puede determinar valores fuera de patrón para una muestra tan pequeña. Si hay de 3 a 6 valores en la colección de datos candidata a evaluar un factor de emisión, se aplica la prueba de Q de Dixon para detectar los valores fuera de patrón. Si hay 7 o más datos para el análisis, se utiliza la prueba de Grubbs para identificar los valores fuera de patrón. Para aplicar las pruebas antes mencionadas, se requieren de colecciones de datos que tengan logaritmos naturales ya que éstos son los que se usan en los cálculos.

Prueba de Dixon

La ecuación básica de esta prueba estadística es la siguiente:

$$Q_{EXP} = \frac{X_2 - X_1}{X_N - X_1}$$

Donde la "Q_{exp}" es el valor calculado a partir de la colección de datos experimentales. "N" es el número de valores que integran la colección de datos, arreglados en orden ascendente. "X_1" es el primer valor en la colección (ordenada), "X_2" es el segundo valor en la colección, "X_N" es el último valor en la colección (los valores $X_{i...n}$ son en logaritmos naturales o base "e")

El valor de cada Q_{exp} se compara con la Q_{crit} que se encuentra en tablas de referencia para un nivel de confianza del 80% (para este caso, pues α=0.20) según el número de elementos o valores "N". Si $Q_{exp} > Q_{crit}$ entonces el valor (que es el logaritmo natural del promedio de 3 corridas por lo general) es considerado como fuera del patrón que el resto establece.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de datos y la prueba de Q de Dixon se repite hasta que ya no los haya o queden 3 datos. Cuando la colección de datos esté libre de estos valores, se puede proseguir con la generación del factor de emisión (el WebFIRE en este caso lo calcula, en muchos casos como un promedio de los dados que queden).

La prueba de Grubbs se define como:

$$G = \frac{MAX_1^N \left| Y_i - Y_{Avg} \right|}{s}$$

Donde "G" es el valor estadístico de la prueba, Y_{avg} es el promedio aritmético de la colección de datos, Yi es el valor i de la prueba y "s" es la desviación estándar de la colección. Si la G obtenida con la colección de datos candidata a generar un factor de emisión es mayor que la calculada mediante la siguiente ecuación, entonces la hipótesis de existencia de valores fuera de patrón es aceptada (o la hipótesis de no existencia de valores fuera de patrón es rechazada):

$$G > \frac{(N-1)}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}{N - 2 + t^2_{\alpha/(2N,N-2)}}}$$

Donde la $t_{(\alpha/(2N),\ N-2)}$ representa el valor superior crítico de una distribución "t" con N-2 grados de libertad y un nivel de significancia de α/2N.

Si se detecta un valor fuera de patrón, se remueve de la colección de valores y según el número de valores que queden se decide que hacer. Menos de 6 valores se aplica la prueba de Q de Dixon, 7 o más se repite la prueba hasta que no se encuentren valores fuera de patrón.

Desarrollo de factores de emisión y procedimientos de caracterización de la calidad de los datos a emplear

Dentro de procedimientos del WebFIRE de la USEPA para generar factores de emisión, está el determinar qué valores de los recolectados son los más adecuados para incluirse en el cálculo del factor de emisión y se basa en dos premisas:

1. Se prefieren datos de alta calidad sobre los de baja,
2. Se prefieren más datos sobre los menos.

Los conceptos anteriores se aplican y combinan con dos procedimientos estadísticos simples que derivan en el enfoque usado por el WebFIRE de la USEPA para asignar una calificación de calidad al factor de emisión derivado. Estas calificaciones (o caracterizaciones) de la calidad indican que tan bien el factor de emisión generado representa el promedio de las emisiones de una actividad o proceso industrial particular. Los conceptos son los siguientes:

1. ITR (Individual Test Rating) Es un parámetro que indica la calidad de los reportes de las pruebas de emisiones de una fuente (que puede ser una empresa perteneciente a una actividad industrial contaminante o una chimenea de una sola empresa). El valor se asigna con base en el nivel de documentación disponible en el reporte de la prueba (de emisiones) entregada a la autoridad (en este caso la USEPA), el uso y apego a los métodos de referencia aplicables (de la USEPA) o en su defecto, al uso de otros métodos con presión y exactitud iguales o mejores a los anteriores (bien documentados), y a la operación (del proceso) y sistemas de control de emisiones en condiciones representativas. El valor del ITR va de 0 a 100 (peor a mejor).

   La evaluación de ITR se hace en dos partes, en la primera se revisa solamente que tan completa es la información mediante una lista de revisión, se asignan puntos cada aspecto pedido en el reporte (descripción de la locación de la prueba, descripción detallada de las condiciones de muestreo etc.) y el total de puntos obtenidos se divide entre el total posible y el resultado se multiplica por 0.75
   Posteriormente, el estado revisa la información (la USEPA) y asigna puntos adicionales si la información es correcta, entendible y adecuada, o quita puntos si no lo es (contiene errores, está incompleta etc.). Al final se suman los puntos obtenidos (y sustraídos), se divide el resultado entre el total máximo posible y el resultado se multiplica por 0.25 y se suma a los primeros. Así la calificación máxima del ITR es de 100 puntos. En los documentos de la USEPA se pueden ver más detalles si es necesario, en este documento solo se explica el procesamiento con fines de tomar lo que sea aplicable en México para el desarrollo de factores de emisión.

2. CTR (Composite Test Rating) Es básicamente un promedio ponderado que sirve como indicador de calidad de los grupos de reportes de pruebas. En otras palabras, sirve para evaluar que tanto sirve un determinado grupo de datos para

generar un factor de emisión que busca ser representativo de ellos (el grupo de datos puede ser la serie de valores como FE de distintas plantas (industrias) de una actividad industrial determinada (SCC)).

3. FQI (Factor Quality Index) Es un indicador numérico que indica que tan bueno es un dato (en este caso puede ser un FE obtenido en alguna fuente) para representar a toda la población. Este factor se puede comparar al error estándar del promedio ($s/(N)^{1/2}$) que básicamente indica el nivel de confianza que se puede esperar al estimar un promedio (en este caso un dato, un FE de una fuente en particular) de una serie de muestras obtenidas de una población. Entre más pequeño sea el valor del error estándar, el promedio será más representativo de esa colección de muestras y por ende de la población (suponiendo que fueron adecuadamente tomadas, evaluadas etc.). Para el caso del FQI el valor mínimo asociado con las pruebas de emisiones (que lo generan) indica que dichas fuentes son las más adecuadas para derivar un factor de más calidad, con mayor precisión y exactitud para representar a las fuentes que operan en condiciones representativas. La forma de disminuir el FQI es mediante el aumento de la calidad de las pruebas aportadas y mediante el aumento del número de éstas.

4. Nivel de calidad de factores de emisión. Es un criterio de la USEPA que se asigna a partir de los cálculos anteriores para discriminar los resultados. Se tienen 3 áreas que son:

   - Altamente representativo, se asigna a los factores con el valor del FQI más bajo,
   - Moderadamente representativo, se asigna a los factores con valores de FQI intermedios,
   - Pobremente representativo se asigna a factores con los valores más altos del FQI.

5. Criterio de límites. Se refiere a las condiciones específicas para determinar hasta qué punto se le asigna un criterio de calidad a un factor de emisión. Según la experiencia de la USEPA al generar factores de emisión, las siguientes ecuaciones determinan los límites de las zonas de calidad de los factores de emisión.

Recuadro 45. Resumen de las ecuaciones que determinan las fronteras entre los diferentes niveles de calidad de los FE analizados con poblaciones de más de 15 fuentes y con 15 o menos. Tomada de la USEPA.

Número de fuentes…	**Ecuaciones de frontera entre diferentes niveles de calidad**	
	Frontera entre pobre y moderadamente representativo	**Frontera entre moderada y altamente representativo**
Más de 15	FQI=0.5774 $N=30{,}000CTR^{-2}$	FQI=0.3015 $N=11{,}000CTR^{-2}$
15 o menos	FQI=1.0 $N=30{,}000CTR^{-2}$	FQI=0.5774 $N=30{,}000CTR^{-2}$

El criterio es permitir el desarrollo de factores de emisión altamente representativos mediante pruebas muy bien documentadas, soportadas y verdaderamente representativas sin tener que cargar con un número excesivo de ellas.

Procedimiento

Los siguientes pasos resumen el cálculo específico y el proceso de caracterización de la información, llevados a cabo por la USEPA a través de WebFIRE para calcular o revisar un factor de emisión:

- Se agrupan las colecciones de datos candidatas a integrar un factor de emisión por contaminante, actividad industrial (SCC) y tipo de dispositivo de control de emisiones. Los siguientes pasos se realizan por estos grupos (contaminante/SCC/Sistema de control).
- La colección de datos se somete al análisis de DLD y posteriormente al de valores fuera de patrón (outliners).
- La colección de datos se ordena en orden descendente por ITR como criterio primario y por valor como criterio secundario.
- Se calcula el CTR de cada combinación de datos potencialmente a incluir en el cálculo del factor de emisión. Por ejemplo, si la lista tiene 20 elementos (pruebas, valores medios provenientes de distintas empresas de la misma actividad industrial etc.) se calculan 19 CTR, empezando con los dos primeros datos, luego con los siguientes 3, luego con los siguientes 4, hasta incluir los 20. (el CTR del primero se puede hacer aunque no tiene mucho sentido para este análisis). La forma de calcular cada CTR es la siguiente:

$$CTR_n = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{ITR_i} \right)^2}{N} \right]^{-0.5}$$

  Donde CRT es el “Composite Test Rating” que asigna un valor de calidad al conjunto de datos analizados para ser usados en la generación de un factor de emisión. ITR es el “Individual Test Rating” que dice que tan bien documentado y soportado esta cada valor utilizado (que tan bueno es cada dato aportado por cada empresa del mismo SCC para el mismo contaminante) y “N” es el número de datos (“FE” individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado (se ve claramente en la lista de elementos ordenados, el elemento de ITR mayor tiene una N de 1, el segundo de 2 etc.)

- Ahora se calcula el FQI con cada CTR calculado previamente, esto indica que tan bueno es esa colección de datos para generar un FE mejor. La ecuación es la siguiente:

$$\mathrm{FQI} = \frac{100}{(\mathrm{CTR})\mathrm{N}^{1/2}}$$

Donde el CTR es el “Composite Test Rating” asociado a la lista conformada desde el elemento 1 (el de mayor ITR) hasta el correspondiente a ese CTR analizado. La “N” es el número de datos (“FE” individuales de cada empresa del mismo SCC por ejemplo) con un ITR igual o mayor al evaluado.

- El factor de emisión se calcula tomando en cuenta todos los datos que sirvieron para calcular el FQI más bajo. Esto incluye a todos aquellos datos con el ITR mayor al punto donde se obtuvo el FQI más bajo, que se localiza (de existir) antes de aquel (punto o dato) en donde FQI se incrementa de nuevo. Los valores que están ubicados posteriormente a esta inflexión no se toman en cuenta en el cálculo del factor de emisión. La USEPA tiene distinción entre colecciones de datos de 16 o más y 15 o menos ya que en la clasificación de actividades industriales (emisoras de contaminantes) existen algunas que tienen 15 o menos empresas que generan contaminantes.

Nota: Estos procedimientos estadísticos se pueden aplicar a distintos niveles, la USEPA los usa para obtener factores de emisión a partir de valores promedio (FE “locales” o particulares de una planta o empresa) de actividades industriales del mismo SCC, contaminante y sistema de control.

Procedimiento estadístico para determinar combinaciones de datos validas

Al hacer factores de emisión con frecuencia, se hace necesario revisar periódicamente los ya existentes para corregirlos o mejorarlos (si es necesario). Para ello es necesario determinar si una nueva colección de datos puede ser combinada con otra ya existente. Los procedimientos estadísticos aplicables se deben usar con cautela y estudiando caso por caso, principalmente para determinar con claridad si la nueva colección de datos corresponde al mismo tipo de emisiones, con las mismas unidades, controles, proceso productivo y condiciones de operación que la colección previa. Los procedimientos estadísticos por si solos no pueden hacer esta diferenciación que es crucial para obtener factores de emisión de calidad.

Cuando se determina que una colección de datos puede integrarse a otra, entonces ambas se integran para formar una colección mayor conocida como “pool”. Los valores contenidos en un pool son preferidos sobre los individuales (de una sola colección de datos) ya que son más adecuados para estimar la varianza de la población original. En algunos casos un valor simple (como el promedio de una prueba de emisiones) se compara con otros valores. Bajo estas circunstancias, el valor simple debe de ajustarse a múltiples valores para tener suficientes datos para calcular la varianza.

La forma más simple de determinar si una colección nueva puede combinarse con una previa es mediante una prueba de “t de student”. Siempre y cuando se haya determinado que las listas tienen las características adecuadas para ser combinadas. El procedimiento seguido por la USEPA es el siguiente:

- Conseguir toda la información de las pruebas de emisión, de ser posible, obtener los valores de las pruebas de las corridas individuales, no solo de la prueba (que usualmente es el promedio de 3 corridas diferentes) y usar los valores de las corridas para hacer la prueba. Si solo se tiene el valor de la prueba, este valor se usa 3 veces para representar el valor de cada corrida.
- Se hace la hipótesis nula (los promedios de las dos colecciones de datos son iguales) y la alterna (los promedios de las dos colecciones no son iguales).
- Se hace la prueba de la t de Student a las dos colecciones asumiendo varianzas diferentes. Para ello se busca la “$t_{crítica}$” con un valor de 0.2 de significancia (20% de riesgo de no incluir un dato válido) y según el numero de grados de libertad (número de valores o elementos de cada colección menos 1). Si el resultado de la prueba es mayor al valor crítico, se asume que las dos colecciones no tienen promedios iguales y por lo tanto no deben ser combinadas. En caso contrario ($t_{prueba}<=t_{crítica}$) entonces si se pueden combinar.
- Al formar la nueva colección de datos combinados (llamada ahora “pool”) se pueden hacer los análisis de valores DLD y de valores fuera de patrón para prepararla para procesos posteriores.

ANEXO III

RESUMEN DE LA GENERACIÓN DE CONTAMINANTES EN EL SECTOR TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS

De la recopilación de información de procesos y operaciones conexas utilizadas en el sector de tratamiento de RPs, se obtiene el siguiente recuadro que resume la generación de contaminantes y su correspondiente emisión a diferentes medios.

Recuadro 46. Resumen de la generación de contaminantes, el medio al que se emiten y presencia de sustancias RETC, en la industria de tratamiento de residuos peligrosos

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
TRATAMIENTO DE RESIDUOS BIOLÓGICO INFECCIOSOS				
Sistema de alimentación				
Esterilización (autoclave, trituración, compactación)			Residuos de manejo especial	
Incineración	Partículas (Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni, Sb, Tl), CO, CO_2, HCN, HCl, SO_2, HBr, HF, NOx, HCT (benceno, acroleína, formaldehido, dioxinas, furanos), citotoxinas, materiales radioactivos			As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni, CO_2, NO_2, cianuros, metano, benceno, formaldehido, acroleína, dioxinas, furanos
Desinfección química	Formaldehido	Formaldehido		Formaldehido
TRATAMIENTOS FÍSICOS DE RESIDUOS PELIGROSOS				
Recuperación de solventes[12]	Aire: Emisiones fugitivas y venteos de condensadores compuestos por los solventes Residuos líquidos: corrientes rechazadas compuestas por solventes. Algunos de los solventes industriales son: los glicoles (MEG, DEG, TEG, PEGs), keroseno, benceno, cloroformo, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, cloruro de metileno, fenol y fenoles entre otros a base de benceno, cetonas, destilados de petróleo, solventes		Lodos y purgas de equipos con residuos de solventes (ver a la izquierda), material degradado, metales pesados Al, Ni, As, Cd, Hg, Fe, Pt, Pd, Cu, Mg, Mn, Sn, Pb, Cr etc.) Otros residuos sólidos como metales, plásticos, cerámicos, polvos	benceno, cloroformo, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, cloruro de metileno, fenol, formaldehido, acetaldehído, 1,4 dioxano, tetracloruro de carbono, frenoes (CFC-11, HCFC-141b

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	de petróleo (varios) y naftas, mezclas de alcanos, hexano, heptano, formaldehido, acetaldehído, 1,4 dioxano, aceites minerales, ácidos orgánicos, tetracloruro de carbono, ciclohexilamina, alcoholes, acetato de etilo, detil amina, dimetil acetamida y otras aminas, frenoes (CFC-11, HCFC-141b y HCFC-225 ca/cb y otros) amoniaco, piridina, tetrahidrofurano, estireno, acetona, acetatos (de metilo, etilo, propilo, butilo, amilo), alcoholes (amílico, butílico, isopropilico, metílico), ciclohexano, ciclohexanona, éster etílico, éter isopropilico, formiato de etilo, metil etil cetona (MEK), metil butil cetona (MBK), sulfuro de carbono, tetracloroetileno, trementina, clorobencenos (clorobenceno, orto y para diclorobenceno, triclorobenceno, hexacloro benceno), cresoles, ácido cresílico, nitrobenceno, 2 nitrobenceno, dimetil sulfamida (DMF), dimetil sulfóxido (DMS), ter butil metil éter (TBME), hidrofluoreteres (HFE), epiclorohidrina, acetonitrilio, anilina, N,N-dimetilanilina, N,N-Dimetilformamida, entre muchos otros			y HCFC-225 ca/cb y otros), piridina, estireno, clorobenceno, orto y para diclorobenceno, triclorobenceno, hexacloro benceno, epiclorohidrina, acetonitrilio, anilina. Ni, As, Cd, Hg, Pb, Cr
Recuperación de aceites en emulsiones	Emisiones fugitivas constituidas de COVs	Fase acuosa rechazada con residuos de grasas, aceites (DQO) y en algunos casos metales pesados como Fe, Cu, Al, Ni, Pb, Hg, Cr. Fase orgánica rechazada.	Lodos de filtrado y de purga con residuos de compuestos orgánicos, aditivos usados y metales como los encontrados en los residuos líquidos	Ni, Pb, Hg, Cr
Operaciones de tratamiento físico de residuos peligrosos				
Flotación	COVs (en ciertos casos)	Residuos líquidos se parados con partículas, DQO y posiblemente metales	Lodos con minerales de metales pesados	As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni
Centrifugación		Corrientes acuosas, corrientes liquidas	Lodos, lechadas y sólidos separados	
Filtración común (filtro de cinturón o banda)		Corriente líquida separada	Lodos espesados	
Filtración común (filtro de prensa)		Corriente líquida separada	Lodos de naturaleza adhesiva espesados	
Filtración común (filtro de medio granular)		Corriente líquida separada	Lodos de filtrado con partículas sólidas, aceites	

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
Filtración común (filtro de vacío)		Corriente líquida separada	Lodos orgánicos o inorgánicos espesados, pudiendo tener metales, cianuros	As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni, cianuros
Ósmosis inversa	Gases disueltos		Partículas, metales pesados, orgánicos disueltos, virus	As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni
Micro filtración		Filtrado con sales, macromoléculas	Lodos con partículas, bacterias	
Ultrafiltración		Filtrado	Lodos con partículas, aceites, moléculas orgánicas, proteínas	
Nanofiltración			Lodos con sales disueltas, metales pesados, compuestos orgánicos	As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni
Sedimentación		Efluente clarificado	Sólidos sedimentados	
Separación magnética			Metales magnéticos	
Cribado		Efluente líquido sin materiales sólidos grandes	Materiales sólidos de gran tamaño	
Coagulación y floculación		Efluente líquido	Lodos con sólidos suspendidos, grasas, aceites	
Extracción		Metales pesados, compuestos orgánicos, aceites		As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni
Lavado con gas, lavado con vapor	COV (benceno, tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, tolueno, orgánicos clorados) inorgánicos volátiles (amoniaco) Con vapor se incrementa el contenido de metales removidos (Fe, Cu, Al, Ni, Cr, As, Hg, Pb, Co, Cd)		Lodos e impurezas depositadas en el equipo	Benceno, tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, As, Ni, Pb, Hg, Cr, Cd
Adsorción con carbón activado			Carbón activado con benceno, tolueno, xileno, naftalenos, antracenos, BPC, fenoles, cresoles, nitrofenoles, alquilfenoles clorofenoles, anilinas,	BPC, benceno, fenol, anilina

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
			hidroquinona, polietilenglicol, azul de metileno, carmín índigo, carbofurano	
Destilación	Venteos y emisiones fugitivas de COVs y otros gases. (como los vistos en recuperación de solventes)	Corrientes líquidas rechazadas	Lodos de purga con residuos de los compuestos destilados, impurezas en ellos, sustancias formadas. (ver recuperación de solventes), metales pesados	Compuestos orgánicos como los vistos en recuperación de solventes Ni, As, Cd, Hg, Pb, Cr
Evaporación	Venteos y emisiones fugitivas de COVs y otros gases. (como los vistos en recuperación de solventes)	Corrientes líquidas rechazadas	Lodos de purga con residuos de los compuestos destilados, impurezas en ellos (pigmentos, colorantes, resinas etc.), sustancias formadas. (ver recuperación de solventes), metales pesados	Ni, As, Cd, Hg, Pb, Cr
Cristalización por fusión			Contaminantes sólidos separados. Cristales de la solución purificada	
Cristalización eutéctica por fusión			Fases sólidas separadas del los compuestos presentes	
Adsorción con resinas			Resinas con fenoles, compuestos aromáticos y clorados	BPC, fenol
Extracción con fluidos supercríticos		Compuestos orgánicos extraídos		
Diálisis		Compuestos orgánicos, proteínas, grasas, alcoholes, sales, metales		metales
electrodiálisis			Sales inorgánicas, metales, complejos	metales
Espesamiento de lodos		Fluido retenido en los lodos	Lodos espesados	
TRATAMIENTO QUÍMICO DE RESIDUOS PELIGROSOS				
Oxidación y reducción química avanzada	Gases ácidos (según el caso, CO_2, H_2O).	Efluente líquido del reactor (DQO, sales inorgánicas, nitratos)	Sólidos separados físicamente. Lodos con residuos de los compuestos tratados y destruidos	CO_2
Operaciones de tratamiento químico para residuos peligrosos				
Afrones de gas		Corriente líquida		Fenol

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
coloidal		tratada con una menor concentración de esteres, fenoles, alifáticos, aminas, alcoholes, hidrocarburos clorados		
Soluciones ligantes		Corriente líquida tratada con metales acomplejados (As, Ni, Cd, Hg, Pb, Cr y otros)		As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni
Clorinólisis	Emisiones fugitivas de subproductos y compuestos del RP (hidrocarburos alifáticos, aromáticos y CAPC).	Subproductos de la degradación como el hexacloroetano, hexaclorobenceno, dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetano, HCl,		Clorobenceno, tricloroetileno, hexacloro-benceno
Des halogenación (con APEG y catalítica)	Venteos del residuo (lodos con BPC, dioxinas, furanos, pesticidas y solventes clorados entre otros). Venteos del reactor con gases formados (a filtro de carbón activado).	Efluente de tratamiento con APEG y compuestos de halógenos (se lleva a otro tratamiento)	Residuo sólido tratado	BPC, dioxinas y furanos
Des halogenación electroquímica	Emisiones fugitivas y/o venteos del residuo original con BPC, TPC, pesticidas clorados, solventes y CFCs entre otros	Lodos con fluido conteniendo compuestos generados durante la deshalogenación como: N,N dimetil formamida, 1-metil,2- pirrolidona, N,N dimetil acetamida, 1,1,3,3 tetraetil urea, dimetil sulfóxido		BPC, CFCs.
Oxidación electrolítica hidrocarburos	CO_2, H_2O Emisiones fugitivas del residuo original con BTX y otros similares	H_2O condensada	Lodos y purgas con material degradado	CO_2
Oxidación electrolítica otros		Efluente líquido del tratamiento con residuos de los compuestos generados como SO_4, NO_3, PO_4		

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
Hidrólisis	Ocasionalmente emisiones fugitivas de compuestos orgánicos	Efluente con compuestos orgánicos generados (usualmente van a tratamiento biológico)	Lodo tratado con compuestos orgánicos	
Intercambio iónico		Efluente tratado	Resinas usadas con metales pesados intercambiados	As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni
Adsorción con bio polímeros		Efluente tratado	Biopolimeros con metales pesados adsorbidos	
Neutralización	CO_2		Lodos tratados	
Oxidación química avanzada (varias técnicas)	Emisiones fugitivas y/o venteos del residuo original con CAPC, dioxinas, furanos, pesticidas, compuestos halogenados, cianuros, Cr entre otros	Efluente de tratamiento con los compuestos generados que pueden incluir PO_4, SO_4, NO_3, precipitados de metales. Otros residuos orgánicos. Posiblemente se envía a tratamiento biológico	Lodos tratados con compuestos similares a los encontrados en el efluente líquido	Dioxinas, furanos, CN, Cr
Oxidación con fluidos supercríticos	Emisiones fugitivas o venteos del residuo original con solventes clorados, nitrogenados, plaguicidas, herbicidas halogenados, fosforados y nitrogenados, colorantes orgánicos, BPC, compuestos aromáticos, plásticos, proteínas, resinas, CFC, HFC, sustancias explosivas	Efluente de tratamiento con los compuestos generados que pueden incluir PO_4, SO_4, NO_3, precipitados de metales. Otros residuos orgánicos. Posiblemente se envía a tratamiento biológico	Lodos tratados con compuestos similares a los encontrados en el efluente líquido	BPC,
Polimerización	Emisiones fugitivas o venteos del residuo original con residuos de monómeros, compuestos aromáticos,		Residuos polimerizados	

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	alifáticos			
Precipitación			Precipitados separados, frecuentemente incluyen metales pesados	As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni
Reducción química		Efluente líquido con compuestos reducidos	Lodos, usualmente con metales pesados y otros compuestos inorgánicos	As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni
Absorción	Emisiones fugitivas o venteos del residuo original con gases ácidos (CO_2, H_2S, HCl, HCN)	Efluente líquido de absorción con compuestos formados, absorbidos (sales, gases ácidos)	Lodos purgados con sales	H_2S, HCN, CO_2
TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS DE RESIDUOS PELIGROSOS				
Bio reducción de gases ácidos de azufre con generación de productos aprovechables	Emisiones fugitivas de SO_2, SO_3, O_2, CO_2, H_2 Venteo de gases limpios con CO_2 principalmente	Purgas del reactor con sufuros (Pb, Cu, Zn y otros), DQO, DBO, microorganismos	Lodos de sulfuros de metales como Pb, Cu, Zn entre otros.	H_2S, CO_2, Pb,
PTAR	CH_4, N_2O, CO_2	Descargas de agua tratada (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, DQO, CN partículas)	Lodos de tratamiento (con contaminantes similares a los encontrados en el agua)	CH_4, N_2O, CO_2 As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, CN^-
Operaciones de tratamiento biológico para residuos peligrosos				
Tratamientos aerobios	N_2, N_2O	Efluente tratado	Purga de lodos con DQO y biomasa no estabilizada, metales pesados, compuestos orgánicos, sales y otros inertes	As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr
Digestión aerobia	CO_2	Efluente con materia orgánica, NH_3	Lodos estabilizados con DQO, DBO y otros compuestos presentes en los lodos tratados (metales pesados)	As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr
Tratamientos anaerobios	CH_4, CO_2, H_2S	Efluente tratado Efluente con materia orgánica (según)	Lodos estabilizados con DQO, DBO y otros compuestos presentes en los lodos tratados (metales pesados)	As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr
Biosorción		Efluente tratado	Material con metales pesados (Cr, Pb, Ni y otros)	Cr, Pb, Ni
Tratamiento enzimático		Efluente tratado con carga de DQO		
TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RESIDUOS PELIGROSOS				
Pirólisis y gasificación	Partículas, metales pesados, CO, HF, HCl, NOx, NH_3, SO_2,	Lixiviados de los residuos sólidos con contaminantes similares	Cenizas con hollín, sales inorgánicas, metales pesados	CO_2, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, benceno, formaldehido

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
	dioxinas y furanos, otros compuestos orgánicos no quemados (benceno, formaldehido)			
Oxidación con sales fundidas	CO2, N_2, NOx H_2O,CO,		Residuo salino con los compuestos generados a partir de los que se trataron/destruyeron, incluyen sales diversas y compuestos de elementos como Sb, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mo, Ni, Zn, U, V, Zn, Mo	CO_2, Cd, Cr, Pb, Ni
Incineración con IR, horno eléctrico	Ver incineración de residuos biológico-infecciosos. Son similares aunque presentan varias ventajas y desventajas			
Oxidación con vidrio fundido	CO, CO_2, NOx, HCl, HF, H_2SO_4		Residuo salino con los compuestos generados a partir de los que se trataron/destruyeron, incluyen sales diversas. El material está listo para disposición final	CO2,
Plasma térmico	CH_4, H_2O, H_2, O_2	Metales, sales. (recuperables)	Residuos sólidos vitrificados Cuerpos metálicos separados	CH4
TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS PARA USO COMO COMBUSTIBLES ALTERNOS				
Procesado en general	Vapores, emisiones fugitivas de compuestos orgánicos		Sólidos rechazados.	
TRATAMIENTO IN SITU DE RESIDUOS PELIGROSOS				
Extracción	Benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, xilenos, tricloroetano, cloruro de metileno			Benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, tricloroetano, cloruro de metileno
Aireación de suelos				
Lavado o enjuague de suelo			Lodos con metales pesados	As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Oxidación/reducción química (se combina con la extracción)	Compuestos de degradación de compuestos orgánicos		Compuestos de degradación de compuestos orgánicos	

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
Vitrificación			Destruye contaminantes e impide la migración de otros más presentes en el suelo	
Solidificación/estabilización				
Electrocinética		Efluente de suelo con metales pesados	Lodos con metales pesados, de perforación de pozos de recolección	As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
Bioremediación mejorada	Gases extraídos con compuestos generados por la degradación de los contaminantes en el suelo por los microorganismos			
Fitroremediación de suelos			Masa de plantas utilizadas con metales pesados extraídos	As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb
SERVICIOS AUXILIARES				
Zona de almacenamiento	COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Operaciones de transporte de hidrocarburos y otros compuestos	COVs, COTs, noCOVs, CIVs, otros gases	Fugas, derrames	Fugas, derrames	
Vehículos de carga y transporte usados	Gases de combustión. Dioxinas y furanos	Fugas, líquidos de frenos		CO_2[9], dioxinas y furanos
Planta desmineralizadora de agua			Lodos de desmineralizado (sales, metales pesados, otras impurezas)	
PTAR	Para este sector, la planta de tratamiento de aguas se puede considerar como servicio o como parte de los procesos productivos del sector, se vio anteriormente.			
Calderas y equipos de[9] combustión	Gases de combustión según el combustible usado[9], dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.	Cenizas y otros residuos de combustión (según el combustible usado)	CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos
Planta auxiliar de energía eléctrica[9]	Gases de combustión según el combustible usado. SF_6, , dioxinas y furanos	Purgas de agua para vapor (DQO, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, restos de insumos para evitar incrustación	Equipo eléctrico de desecho (BPC[10]) Cenizas y otros residuos de combustión (según el	SF_6[10], BPC[10] CO_2, CH_4, CH_2O, benceno, As,

Etapa del proceso	Aire	Agua	Residuos sólidos y peligrosos	RETC
		como hidracina[13], anilina[13], H_2SO_4, morfolina, benzotiazoles, etanolaminas, fosfatos, molibdatos etc.	combustible usado)	Cd, Ni, Hg, Pb, Cr[9], hidracina, anilina[13], dioxinas y furanos
Mantenimiento[11]	Gases de combustión[9], de soldadura (CO_2, CO, NOx, O_3, humos metálicos que pueden incluir metales como Cd, Cr, Mn, Zn, Hg, Ni, Ti, V, Pb, Mb, Al, Fe, Sn, Be e In, partículas de C. SiO2, asbestos. F^-, Ar, He acroleína)	Aguas de desecho (DQO, As, Cd, Ni, Hg, Pb, Cr, partículas. Otros contaminantes según el caso)	Residuos de materias primas, insumos, productos, subproductos, (varía mucho según el caso) grasas, aceites, dioxinas y furanos) Material contaminado con diversas sustancias. Equipos contaminados de diversa índole (BPC, asbestos, etc.)	CO_2, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, As, asbestos, dioxinas y furanos, BPC (entre otros según aplique)
Servicios generales		Aguas municipales (DQO)	Residuos sólidos municipales	
Sistema contra incendios	Gases de combustión de motores de bombas	Fugas, derrames de agua contra incendio con aceites, grasas	Lubricantes de motores, líquidos de baterías	

Notas generales.

1.- El impacto ambiental de los que los contaminantes mostrados aquí, se obtuvo a partir de las referencias utilizadas como fuente de información. En la descripción del proceso se dan mayores detalles sobre el proceso y el impacto que genera. Si el lector desea más información, puede consultar las referencias.

2.- La información aquí mostrada es representativa del sector y no exhaustiva, ya no se pudo obtener la información de (absolutamente) todos los procesos, variaciones, sistemas de control de emisiones, productos, tecnologías, técnicas ni contaminantes generados por todo el universo de industrias del sector, así como tampoco lo hacen las referencias que sirvieron de fuente a este documento (y ellas así lo aclaran también). Tampoco sustituye a la información que cada empresa, planta o unidad productiva tenga sobre sí mismo, solo pretende ayudar a disminuir los errores de llenado de la COA y aumentar la calidad de la información vertida en ella.

3.- La descripción de las técnicas u operaciones individuales de tratamiento de residuos es general y el detalle de las emisiones y desechos generados dependerá del residuo tratado y las condiciones de operación de cada caso. Además, por lo regular cada técnica puede estar incluida en una secuencia particular para tratar un residuo por lo que la emisión final del sitio no necesariamente será la de una unidad o proceso de tratamiento en particular.

4.- Los contaminantes mostrados aquí son generados por el proceso y operaciones conexas en operación normal, los contaminantes generados por equipos de combustión en donde los gases de combustión no tocan al proceso y solo dependen del tipo de combustible usado (principalmente al menos) se muestran en el recuadro siguiente.

6.- Para aquellos establecimientos que por alguna razón o mejora hayan eliminado la emisión de un contaminante importante (como uno en la lista RETC), se sugiere que incluyan la información de la mejora y hagan algún comentario al respecto en el programa de reporte de la COA.

7.- Por lo general, los lodos de tratamiento de aguas de un proceso, contienen los contaminantes encontrados en las descargas de agua de éste. Si se mencionan como residuos peligrosos es para resaltar alguna característica importante.

8.- En instalaciones que manejan sustancias hidrocarburos, solventes o alguna otra sustancia volátil, es muy probable que haya emisiones fugitivas de algún tipo y en algún grado, dependiendo de las características de dichos fluidos, condiciones de operación y particularidades de la planta o unidad de proceso.

9.- Para equipos de combustión en donde los gases generados no entren en contacto directo con las corrientes y materiales del proceso, el siguiente recuadro muestra la especiación de contaminantes presentes. Para la

estimación de gases de efecto invernadero, la SEMARNAT utiliza los factores de emisión del IPCC, en el anexo I de esta guía (y publicaciones oficiales del IPCC). Para otros contaminantes se pueden usar otras fuentes, como el AP-42 sección I y III

10.- Los BPC están prohibidos en México, actualmente muchas empresas ya los han sustituido. El SF_6 se usa en equipos de alto voltaje principalmente como dieléctrico, no todas las instalaciones lo contienen.

11.- El servicio de mantenimiento puede generar además, los contaminantes propios de la industria a la que pertenezca.

12.-En la recuperación de solventes, puede haber otras sustancias usadas según la actividad productiva realizada. Esta actividad también puede realizarse en las mismas plantas que lo usan. La complejidad de la operación va desde la purificación de un solvente usado hasta la separación y purificación de una mezcla de varios compuestos

13.- La hidracina, usada como agente anti corrosión (en agua de calderas por ejemplo), ha sido sustituida en muchas empresas por algún derivado menos contaminante. El uso de anilina también ha disminuido por la misma razón, todavía no hay certeza de que su uso haya sido erradicado totalmente.

Recuadro 47. Especiación de contaminantes, emitidos por el uso de diferentes combustibles. Con información de (USEPA, 2005) y (ATSDR, 2007)

Combustible	Estado de agregación	Contaminantes generados
Carbón	Sólido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acetileno, etano, m-xileno, p-xileno, hexano, propano, propeno, acetileno, n-butano, buteno, isobutano, n-pentano, isopentano, metilciclopentano, **benceno**, tolueno, etilbenceno, o-xileno), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Carbón en suspensión	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (parafinas C7-C16, **metano**, etano, n-pentano**), arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo pesado	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (acroleína[1], **metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona), **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Combustóleo ligero	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**metano**, n-butano, hexano, **formaldehido**, acetona)
Diesel	Líquido	**CO_2**, CO, SO_2, NOx, HCT (**formaldehido**, n-butano, hexano, n-pentano, isobutano, isómeros de pentano, isómeros de hexano, isómeros de heptano, isómeros de octano, propano y heptano) **arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo**
Gas de horno de coque	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, etano, etileno, propeno, acetileno, **benceno**)
Gas natural	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (**metano**, n-butano, isómeros de pentano, **formaldehido**, n-pentano, propano, **benceno**, tolueno, ciclohexano, isómeros de hexano)
Gas de refinería	Gaseoso	**CO_2**, CO, NOx, HCT (n-butano, etano, propano, n-butano, propeno, **formaldehido**, **metano**, isobutano)

1.- LA acroleína se puede generar en procesos de combustión diversos (ATSDR, 2007)

2.- Las especies resaltadas en letras "negritas" son RETC

3.- El término "NOx" se emplea para denominar todos los compuestos formados por reacción del oxígeno (O_2) con el nitrógeno (N_2). Entre ellos se encuentran el NO, NO_2, N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 y N_2O_5, pero sólo el bióxido de nitrógeno (NO_2) y óxido nitroso (N_2O), están incluidos en el listado RETC. Las emisiones de NOx provenientes de la combustión son principalmente en forma de NO y NO_2 (Calveras, 2006). Sin embargo la proporción entre ellos varía ampliamente entre 3 y 25% de NO_2; como regla general, se supone que el 3% de los NOx emitidos de calderas corresponde a NO_2 (INE-SEMARNAT, 2005), o bien que el 5% en procesos de combustión (USEPA, 2008).

Cuando en el texto se haga la referencia "gases de combustión que dependen del combustible utilizado", la composición de estos se puede consultar aquí.

ÁREAS DE OPORTUNIDAD PARA EL DESEMPEÑO AMBIENTAL DEL SECTOR DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS

A partir del conocimiento de los procesos productivos llevados a cabo en este sector industrial y del esfuerzo (investigación, desarrollo, organización, inversión etc.) de mejorar el desempeño productivo y ambiental de este sector industrial. La Unión Europea ha desarrollado una serie de Mejores Técnicas Disponibles (MTD) para

mejorar las áreas de oportunidad existentes publicadas en los “Documentos de Referencia para las Mejores Técnicas Disponibles, conocidos como “BREF” para diversos sectores industriales, entre ellos el presente.

Particularmente para este sector es importante señalar varios puntos importantes que lo hacen diferente a los otros y que ayudan a entenderlo mejor y son los siguientes:

1. Las instalaciones de tratamiento de residuos incluidas en este sector no representan toda la cadena de manejo de residuos. Lo que ocurre en las empresas generadoras y lo que ocurre después de las tratadoras tiene un impacto significativo y muy importante en el tratamiento o proceso a seguir y por tanto, en su desempeño ambiental.
2. El manejo de residuos (de todo tipo) involucra diferentes operaciones o cadenas de operaciones que llevan en última instancia a la recuperación o a la disposición final, lo que implica actividades que no se encuentran en este sector y que involucran a otros sectores industriales por lo que existen consideraciones provenientes de éstos últimos y otras de tipo no ambiental (económico, político, etc.) que incluyen en los tratamientos aplicados.
3. Algunas industrias de otros sectores incluyen en sus procesos y actividades, el manejo y tratamiento, en mayor o menor grado, de sus residuos y en algunos casos, el de residuos de otras empresas sin que se consideren parte del presente sector, al menos administrativamente.
4. Dependiendo de la complejidad de la planta o sitio de tratamiento de RPs, puede incluir instalaciones de servicios como almacenamiento (solventes, otros compuestos orgánicos e inorgánicos etc.), enfriamiento, manejo de aguas y gases, etc.
5. Muchos otros factores (además de los ya mencionados) influyen en las decisiones sobre cómo tratar o aplicar un determinado proceso o técnica de control o abatimiento de la contaminación, por lo que cada sitio es responsable de tomar las decisiones que lleven al mejor desempeño ambiental de su actividad de forma general (al menos) y de seleccionar y aplicar las MTD y otras fuentes de información que apliquen y mejor convengan en su caso.

De forma general, las áreas de oportunidad de desempeño ambiental del sector de tratamiento de residuos son las siguientes:

1. Uso eficiente de energía,
2. Eficiencia de los tratamientos de residuos,
3. Generación de emisiones al aire, agua y suelo,
4. Generación de residuos sólidos de tratamiento.

Adicionalmente a las áreas generales anteriores, está la trazabilidad de los residuos generados, transportados, acopiados, tratados y dispuestos para fines legales y de control y prevención de la contaminación, lo que exige un esfuerzo y disciplina administrativa constantes. A continuación se dan una serie de mejores técnicas disponibles generales que sirven para todo el sector y aprovechar y mejorar en estas

áreas, después se dan algunas más específicas para varios tipos o familias de tratamientos de residuos.

Se aclara que la colección de MTD presentadas no son exhaustivas (por la extensión del sector, avance continuo de la tecnología, etc.) y es posible (o probable) que el experto y/o industrial esté familiarizado con ellas e incluso, tenga un conocimiento más profundo de ellas y/o de MTD adicionales y/o de aquellas de las anteriores que puede aplicar en su sitio y el costo/beneficio concreto que éstas representan. Esta parte del presente documento no pretende ofender, aburrir o señalar a nadie, solo contribuir a que la COA sea un instrumento más confiable para hacer un inventario de emisiones al medio ambiente y para mejorar el desempeño ambiental general y productivo de paso de la industria. A continuación se presenta un resumen de las que aplican a los procesos descritos en este documento.

MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES ADMINISTRATIVAS GENERALES

Las MTD existentes son de varios tipos, entre ellas están las administrativas que sirven para organizarse y hacer las cosas de tal forma que se favorezca la mejora del desempeño del proceso productivo y la minimización del impacto ambiental, para el sector de refinación de petróleo y procesado de gas natural, se tienen las siguientes MTD generales.

1. Implementar y adherirse a un sistema de gestión ambiental que sea apropiado para las características particulares del sitio y que incluya al menos las siguientes características:
   - Definición de una política ambiental para el sitio (o empresa, según) desde la dirección y alta gerencia.
   - Planeación y establecimiento de los procedimientos necesarios.
   - Implementación de los procedimientos, poniendo particular atención a la estructura y responsabilidades, capacitación, entrenamiento, conciencia y competencia, comunicación, involucramiento de los empleados, documentación, control eficiente de procesos, programa de mantenimiento, prevención y preparación y respuesta a emergencias, cumplimiento de la legislación y regulaciones existentes respecto a la seguridad y protección ambiental.
   - Desempeño de las revisiones y acciones correctivas, con particular atención al monitoreo y medición, acciones correctivas y preventivas, auditorías internas (si son posibles y prácticas) para determinar si el sistema de gestión está propiamente implementado y para detectar áreas de oportunidad y tomar acciones correspondientes según los resultados.

2. Revisión de la alta gerencia y dirección.

3. Contar con un sistema de gestión y procedimiento de auditoría revisado y validado por una institución de certificación externa.

4. Preparar y publicar (con validación externa si es posible) de un estado ambiental que describa los aspectos ambientales más importantes del sitio, permitiendo una comparación anual de los resultados contra los objetivos y metas así como contra los mejores desempeños de los sitios y/o empresas del sector.

5. Implementación y adhesión voluntaria a sistemas internacionales como el EMAS, EN ISO 14001:1996. Esta acción voluntaria puede proveer mayor credibilidad al sistema de gestión ambiental. Sin embargo los sistemas no estandarizados pueden (en principio) ser igual de efectivos suponiendo que estén adecuadamente diseñados e implementados.

6. Tomar en consideración el impacto ambiental el sacar de operación una unidad al momento de diseñar una nueva planta o proceso.

7. Considerar la implementación de nuevas tecnologías más limpias y eficientes.

8. Cuando aplique y sea posible, realizar un “benchmarking” (comparación de los diferentes sitios con aquellos que tengan los mejores desempeños en diferentes áreas de importancia) con base regular sobre eficiencia y ahorro de energética, elección de materiales de entrada, emisiones al aire, descargas al agua, consumo de insumos y generación de desechos.

9. Asegurar la recopilación de todos los detalles de las actividades llevadas a cabo en el sitio. Este detalle se puede ver en la siguiente documentación:
    - Descripciones de los procesos y métodos de tratamiento y procedimientos en sitio (en la instalación, actualizados y disponibles para quien los ejecuta).
    - Diagramas de planta con los puntos, equipos o zonas de importancia ambiental junto con diagramas de flujo de proceso.
    - Detalles de las reacciones químicas con la cinética, balance de energía y otras consideraciones teóricas y técnicas relevantes.
    - Detalles de la filosofía del sistema de control y como éste incorpora la información ambiental monitoreada.
    - Detalles de emisiones y sistemas de control de éstas durante operación anormal (paros, arranques, paros momentáneos etc.).
    - Bitácora de operación.
    - Resumen de actividades realizadas en un año y un balance trimestral de residuos recibidos, exportados, guardados, tratados, generados, insumos, emisiones al agua y aire.

10. Contar con un buen procedimiento de cuidado y mantenimiento del sitio, un buen y adecuado programa de capacitación que cubran acciones preventivas que los trabajadores necesitan ejecutar para cuidar aspectos de salud, seguridad y riesgo ambiental.

11. Procurar una relación cercana con las empresas generadoras de residuos y/o los

centros de copio para trabajar en conjunto y así lograr un mejor desempeño ambiental global (y probablemente económico también).

12. Contar con el personal suficiente con la preparación y calificación adecuada para realizar todas y cada una de las actividades. Todo el personal debería recibir capacitación y educación constante para su puesto y responsabilidades.

ENTRADA DE RESIDUOS

Una de las áreas de oportunidad propias de este sector (en general) es el conocimiento y discriminación de los desechos y residuos tratados ya que del resultado de esta etapa depende la selección de tratamientos y procedimientos posteriores. Para aprovechar esta área de oportunidad (o mejorar) las MTD disponibles son:

1. Contar con conocimiento amplio y concreto de los residuos recibidos que permita identificarlos y tomar decisiones en tiempo y forma. Dicho conocimiento tiene que tomar en cuenta también a los desechos de salida (generados, exportados), los tratamientos a llevar a cabo, el tipo de desecho, el origen, el procedimiento de manejo interno y el riesgo que representa (el residuo de entrada, el manejo, los tratamientos, los desechos generados y los que salen de la instalación). Los medios para adquirir este conocimiento involucran laboratorios, trabajo con los generadores, estudios de terceros, documentos de ingeniería de procesos, análisis de campo de ingeniería etc. y debe incluir los procedimientos administrativos, de seguridad y de manejo de información y actualización correspondientes.

2. Implementar un procedimiento de pre aceptación que contenga por lo menos los siguientes elementos:
    - Pruebas para los materiales de entrada respecto al tratamiento planeado.
    - Asegurar que toda la información necesaria sobre la naturaleza del proceso o actividad que lo generó, incluyendo la variabilidad de dicho proceso. El personal que tiene que lidiar con la pre aceptación tiene que estar siempre disponible para hacer todas las preguntas pertinentes y revisar todos los detalles y aspectos clave para la instalación de tratamiento de residuos.
    - Un sistema que provea resultados de análisis de muestras representativas del residuo desde la fuente.
    - Un sistema para verificar cuidadosamente la información sobre el residuo si éste no proviene del generador, incluyendo los contactos, transportistas, composición y peligrosidad del mismo.
    - Asegurarse que el residuo este bien identificado acorde con la regulación local o con las listas de identificación de RPs existentes y aplicables.
    - Identificar el tratamiento adecuado para cada tipo de residuo a recibir en la instalación con una metodología clara que considere las propiedades

fisicoquímicas y las especificaciones necesarias del producto o residuo final a obtener.

3. Implementar un procedimiento de aceptación que contenga por lo menos los siguientes elementos:
    - Un sistema claro y específico que permita al operador aceptar las cargas de residuos en la instalación solo si el tratamiento definido y la ruta de disposición o recuperación para los productos generados está determinada. El almacenamiento necesario, capacidad de tratamiento y condiciones de disposición de productos también deben de estar considerados.
    - Medidas en sitio (o en este caso, en puerta) para documentar completamente y recibir los residuos adecuados que llegan a la instalación como un sistema de inventarios.
    - Un criterio claro y no ambiguo para el rechazo de residuos y el reporte correspondiente de las causas y no conformidades.
    - Un sistema que permita identificar el límite máximo de capacidad de residuos (o de un tipo particular) que puede almacenarse en la instalación.
    - Inspeccionar visualmente la carga de entrada para revisar el cumplimiento con la descripción recibida durante el procedimiento de pre aceptación. (para algunos tipos de residuos esto no es posible).

4. Implementar diferentes procedimiento de muestreo para los diferentes tipos de residuos que llegan en masa o en contenedores especiales (residuos peligrosos, de manejo especial, no peligrosos). Estos procedimientos deben de contener al menos los siguientes elementos:
    - Procedimientos de muestreo basados en el punto de vista del riesgo. Algunos elementos a considerar son el tipo de residuo (particularmente si es peligroso o no) y el conocimiento que se tenga del generador.
    - Revisar los parámetros fisicoquímicos relevantes. Dichos parámetros relevantes son de acuerdo al tipo de residuo y el conocimiento que se tenga de él en cada caso.
    - Registro apropiado de todos los materiales.
    - Contar con diferentes procedimientos de muestreo para residuos en masa (líquidos y sólidos), para contenedores grandes y chicos y de laboratorio. El número de muestran a tomar debe de incrementarse con el número de contenedores. En situaciones extremas, todos los contenedores pequeños deben revisarse contra la documentación correspondiente. El procedimiento debe poder recordar el número de muestras tomadas (su resultado) y el grado de consolidación.
    - Detalles de las muestras de residuos en contenedores o tambores dentro del almacén designado como el tiempo a permanecer ahí.
    - Muestreo antes de la aceptación.
    - Mantener un registro de los muestreos para cada carga, junto con el registro o justificación de la selección del tipo de muestreo seleccionado.

- Un sistema para determinar o registrar: una locación adecuada de los puntos de muestreo, la capacidad del contendor muestreado (si son tambores, se debe de registrar el número total de éstos), el número de muestras y el grado de consolidación, las condiciones de operación y tiempo del muestreo.
- Un sistema que asegure que las muestras son analizadas adecuadamente
- En caso de ambientes fríos, se debe de contar con un almacenamiento temporal para que las muestras se descongelen. Esto puede hacer necesario modificar algunas prácticas y procedimientos para evitar complicaciones o problemas posteriores.

5. Tener una instalación de recepción que tenga al menos los siguientes aspectos:
    - Contar con un laboratorio que analice todas las muestras en tiempo y forma. Típicamente requiere un sistema robusto de aseguramiento de la calidad, métodos de control y mantenimiento adecuados y un procedimiento adecuado y bien implementado para manejar la información y documentación necesaria. Para residuos peligrosos esto significa tener en laboratorio en el sitio o planta de tratamiento.
    - Tener un almacén de cuarentena y procedimientos escritos para manejar residuos no aceptados. Si la inspección y análisis indican que una carga o lote de residuos no son adecuados para la instalación (fallan el criterio de aceptación, incluyendo contenedores dañados, corroídos o mal etiquetados o identificados) entonces los residuos tienen que ser almacenados temporalmente de forma segura. El manejo de estos residuos deben de procurar una solución rápida (cuestión de días como máximo) a la situación (devolución, envío a otra instalación etc.)
    - Tener un procedimiento claro para lidiar con residuos donde la inspección y análisis prueben que éstos no cumplan con el criterio de aceptación o no concuerden con la descripción recibida durante la pre aceptación. El procedimiento debe incluir todas las medidas requeridas para permitir informar a las autoridades correspondientes (municipales, estatales, nacionales, internaciones), para almacenar adecuadamente el lote, para cualquier periodo de transición o para rechazar y devolver el residuo al generador o enviarlo a algún otro lado.
    - Para mover el residuo adecuadamente dentro de la instalación solo después de haber sido aceptado.
    - Marcar la inspección, descarga y áreas de muestreo en un plano del sitio
    - Contar con drenajes cerrados.
    - Contar con un sistema que asegure que el personal de la instalación que se involucra en el muestreo, revisión y análisis esté adecuadamente calificado y entrenado y que la capacitación se actualice de forma regular
    - Contar con un sistema de rastreo de residuos de un identificador único para cada contenedor en esta etapa. El identificador debe contener la última fecha de llegada al sitio y un código de clasificación de desecho.

PROCESADO, TRATAMIENTO Y SALIDA DE RESIDUOS

De forma complementaria a la entrada de desechos, en el procesado, tratamiento y salida de éstos es (de forma general) otra de las áreas de oportunidad. Ya que muchas veces una instalación de tratamiento no es el último eslabón en la cadena de procesado de residuos y que estas instalaciones también generan desechos, es indispensable complementar el control de lo que entra con el control de lo que sale. Para ello las MTD generales son las siguientes:

1. Tener un sistema en sitio para garantizar la "trazabilidad" del tratamiento dado. Diferentes procedimientos pueden ser necesarios para tomar en cuenta las propiedades fisicoquímicas del desecho (líquido, sólido etc.), el tipo de proceso o tratamiento (continuo, por lotes), así como los cambios que ocurren en éstas durante el proceso o tratamiento recibido. Un buen sistema de "trazabilidad" contiene los siguientes elementos:
    - Documentar los tratamientos o procesos de tratamiento recibidos en diagramas de flujo y con balances de materia (y energía si es necesario).
    - Llevar a cabo el siguiente a través de varias etapas como la pre aceptación, aceptación, almacenamiento, tratamientos, disposición etc. Los registros pueden hacerse y mantenerse actualizados de forma regular para reflejar adecuadamente los cambios. Éstos por lo general se conservan 6 meses después de que el residuo ha sido procesado o despachado.
    - Registrar y referenciar la información sobre las características de los residuos y la fuente que los genera (o generó), para que esté disponible en todo momento. Un número de referencia puede ser necesario para permitir que los operadores e ingenieros de proceso accedan a esta información y sepan en donde está el lote en todo momento.
    - Tener una base de datos (preferentemente electrónica) con un sistema de respaldo en todo momento que permita manejar toda la información como fechas de llegada, detalles relevantes de cada residuo, detalles del generador y/o del centro de acopio, un identificador único, resultados de los análsisi e inspeccio0nes realizadas, tipo de contenedor y tamaño de éste (si aplica), tratamiento o secuencia de tratamientos probable o sugerida, cantidad del residuo almacenado en sitio incluyendo todos los detalles de riesgo que incluyan la locación exacta de donde están en un plano del sitio y en qué etapa o proceso de tratamiento se encuentra.
    - Dejar los tambores movibles u otros contenedores movibles entre diferentes locaciones (o cargados para ser removidos del sitio) bajo instrucciones del gerente responsable, para asegurar que el sistema de rastreo pueda registrar estos cambio.

2. Tener y aplicar reglas de mezclado orientadas para restringir los tipos de residuos que pueden ser mezclados o puestos en contacto, para evitar complicaciones y emisiones contaminantes, corriente abajo, en la secuencia de

tratamiento y procesado. Estas reglas deben contemplar el tipo de residuo y sus características fisicoquímicas.

3. Tener un procedimiento de segregación y compatibilidad apropiado que incluya el llevar record de pruebas, incluyendo cualquier reacción que implique aumentar las medidas de seguridad (aumento en temperatura, generación de gases, aumento de presión etc.), un registro de parámetros de operación (viscosidad, precipitación de sólidos etc.) y de otra información o parámetro relevante (como la generación de olores) y que permita empacar contenedores de químicos en tambores separados basándose en su clasificación de riesgo. Los químicos que son inapropiados (oxidantes y líquidos flamables por ejemplo) no deben guardarse en el mismo tambor.

4. Tener una forma de cuantificar y mejorar la eficiencia de los tratamientos dados, lo que incluye encontrar o diseñar los indicadores adecuados y un programa de monitoreo.

5. Contar con un plan de gestión de accidentes adecuado.

6. Llevar una bitácora de incidentes que pueda servir para analizarlos y evitarlos.

7. Contar con un plan de gestión de ruidos y vibraciones cuando estos elementos puedan ser un problema de salud laboral o representen algún otro riesgo.

8. Considerar la “decomisión” (puesta fuera de operación) de la planta dentro del diseño de la misma. Para instalaciones donde hay problemas, implementar un programa para minimizar los problemas derivados.

ENERGÍA, INSUMOS Y MATERIAS PRIMAS

Para el manejo de insumos y materias primas en una instalación de tratamiento de residuos peligrosos, las MTD generales son:

1. Contar con un estimado del consumo de energía y generación de la misma (incluyendo la exportación de la misma) por tipo de fuente (electricidad, gas, combustibles líquidos convencionales, combustibles sólidos convencionales, combustibles formulados, desechos) que incluya:
    - El reporte del consumo de energía en términos de la energía entregada.
    - El reporte de la energía exportada del sitio (a la red de suministro, a otra empresa etc.).
    - Información del flujo de energía con diagramas de flujo y balances de energía en los que se muestre el uso y generación de cada proceso.

2. Buscar incrementar la eficiencia energética de la instalación mediante:
    - Implementar un plan de uso eficiente de energía.

- Utilizar técnicas que reduzcan el consumo de energía y por lo tanto las emisiones directas (calentadores y otras emisiones en sitio) e indirectas (emisiones de plantas de energía remotas).
- Estimar y definir el consumo energético especifico por actividad (o grupo de actividades), creando indicadores clave para reflejar el consumo y la eficiencia en base anual (por ejemplo MWh/ton de residuo X procesado).

3. Llevar a cabo un “bechmarking” (comparación con los mejores desempeños) interno para el consumo de materias primas. (En algunos sitios esta sugerencia puede ser difícil de implementar por la diversidad de los residuos, procesos y tratamientos existentes, si no es posible hacer una comparación justa o al menos una que tome en cuenta las diferencias, no se recomienda hacerla).

4. Explorar las opciones para utilizar los residuos como materias primas para los tratamientos de otros residuos. Si el residuo se usa en otros tratamientos, entonces es necesario un sistma en el sioto que permita y garantice que el abastecimiento de dicho residuo esté disponible. Si no se puede garantizar, debe de existir un tratamiento alternativo o materia prima/residuo sustituto para evitar la necesidad de un tiempo de almacenamiento excesivo.

ALMACENAMIENTO Y MANEJO DE RESIDUOS PELIGROSOS

En el manejo y almacenamiento de residuos es otro aspecto importante en las funciones y actividades de los sitios de tratamiento de RPs, las MTD son las siguientes:

1. Para las áreas de almacenamiento, aplicar las siguientes técnicas:
    - Localizar las áreas de almacenamiento lejos de perímetros sensibles y de rutas de agua tal forma que se minimice el manejo dentro de la instalación
    - Asegurar que la infraestructura de almacenamiento y drenaje puede contener cualquier salida de residuos (del contenedor primario) y que el drenaje es adecuado con las sustancias presentes y que no se mezclarán residuos no compatibles.
    - Utilizar áreas dedicadas de almacenamiento equipadas con todos los equipos y medidas necesarias para manejar adecuadamente el riesgo específico de los residuos contenidos. Ordenar los residuos según su clasificación de riesgo con consideración a cualquier incompatibilidad potencial. En caso de residuos en empaques pequeños (de laboratorio), desempacarlos y re empacarlos según su tipo y compatibilidad y almacenarlos adecuadamente.
    - Manejar materiales olorosos en recibientes sellados o al menos capaces de disminuir el olor a niveles “aceptables” y almacenarlos en áreas conectados a sistemas de control.
    - Asegurar que todas las conexiones entre los recipientes son capaces de ser cerradas mediante válvulas. Las fugas de tuberías deben de ser captadas por un drenaje cerrado. Si se manejan fluidos que puedan

causar emisiones fugitivas, deben de tomarse las medidas adecuadas para minimizarlas.

- Contar con medidas para prevenir la acumulación de lodos más allá del nivel esperado y el surgimiento de espumas que puedan afectar los sistemas de medición en tanques de líquidos. (succión de lodos, uso de agentes anti espumantes etc.).
- Equipar los tanques y recipientes con sistemas de control de emisiones de compuestos volátiles junto con medidores de nivel y alarmas. Esos sistemas deben de ser lo suficientemente robustos (operar con presencia de lodos y espumas) y recibir el mantenimiento adecuado.
- Almacenar residuos orgánicos líquidos con bajo punto de ebullición bajo atmosfera de nitrógeno para mantenerlos inertes. Cada tanque de almacenamiento debe de instalarse en zonas a prueba de agua. Los efluentes gaseosos deben de colectarse y tratarse adecuadamente.

2. Separar adecuadamente las áreas de almacenamiento, usando materiales que sean resistentes y adecuados para los residuos y materiales almacenados.

3. Aplicar las siguientes técnicas concernientes al etiquetado de los tanques y tuberías:
    - Etiquetar claramente todos los tanques y contenedores respecto a su contenido y capacidad, utilizando un identificador único. Los tanques necesitan tener un sistema de etiquetado adecuado dependiendo de su uso y contenido.
    - Asegurar que todas las etiquetas hagan la diferencia entre el agua residual y la de proceso, combustible líquido y vapores combustibles y la dirección del flujo (al menos de entrada y de salida).
    - Llevar registros de todos los tanques, detallando el identificador único, capacidad, su construcción, incluyendo materiales, agendas de mantenimiento y resultados de inspección, accesorios, tipos de residuos que han contenido o han sido tratados en él y los límites de separación súbita (flashpoints).

4. Tomar medidas para evitar problemas que pueden ser generados por el almacenamiento y acumulación de residuos. (usar el residuo como materia prima, reactante, encontrar aplicaciones para éste, coordinarse con otras plantas etc.).

5. Aplicar las siguientes técnicas para el manejo de residuos:
    - Tener sistemas y procedimientos en sitio para asegurar que los residuos sean transferidos de manera segura hacia el área de almacenamiento
    - Tener en sitio un sistema de gestión para la carga y descarga de residuos en la instalación, lo que también implica considerar los riesgos de estas actividades representan (sistemas de etiquetado, supervisión especializada, códigos de colores para zonas, mangueras, accesorios etc.).

- Asegurar que el personal calificado atienda el centro de acopio para revisar los pequeños desechos (en volumen) de laboratorios, el residuo original, de origen desconocido o no claro o sin definir (especialmente si está en tambores) para clasificar las sustancias adecuadamente y para empacarlas en contenedores específicos. En algunos casos, los paquetes individuales pueden necesitar protección contra daño mecánico.
- Asegurarse de no usar accesorios dañados (mangueras, válvulas, conexiones etc.).
- Colectar los gases de salida de los recipientes y tanques cuando se manejan residuos líquidos.
- Descargar sólidos y lodos en áreas cerradas equipadas con sistemas de extracción de venteos conectados a equipo de control de emisiones para los casos en los que se pueden generar emisiones al aire.
- Utilizar un sistema para asegurar que el almacenamiento en masa de diferentes lotes solo se realizara cuando sean residuos compatibles.

6. Asegurar que la mezcla o combinación de residuos solo se hace bajo instrucción y supervisión y es llevado a cabo por personal capacitado y bien equipado. Para ciertos tipos de desecho, se requieren instalaciones especialmente equipadas (captura de vapores y tratamiento de ellos.

7. Asegurar que la guía de incompatibilidades químicas para la segregación de residuos se lleve a cabo también para el almacenamiento y manejo de residuos.

8. Aplicar las siguientes técnicas para el manejo de residuos contenidos:
    - Almacenar los contenedores en áreas cerradas con apropiada ventilación. Esto también se aplica a los contenedores que tienen muestreos o vaciado pendientes. Existen algunas excepciones sobre la aplicabilidad de esta recomendación para contenedores o residuos inertes o no afectados por condiciones ambientales (temperatura, humedad, rayo del sol).
    - Mantener la disponibilidad y acceso de las áreas de almacenamiento para contenedores que tengan sustancias que se sabe son sensibles al calor, luz y agua, cubierto y protegido del calor y rayo directo del sol.

OTRAS TÉCNICAS GENERALES NO MENCIONADAS PREVIAMENTE

1. Realizar el triturado y molienda y tamizado en áreas adecuadas con sistemas de extracción de aire, conectadas a sistemas de control de emisiones cuando se manejen materiales que pueden generar emisiones al aire.

2. Realizar el triturado y molienda en sistemas encapsulados y con atmósfera inerte para aquellos contenedores o tambores que llevan sustancias muy volátiles o flamables para evitar la ignición.

3. Realizar los procedimientos de lavado considerando

- Identificar los componentes o contaminantes que pueden estar presentes en los equipos y accesorios a ser lavados (como los solventes)
- Llevar o conducir los fluidos del lavado a un almacenamiento adecuado y tratarlos en la misma forma que el residuo de donde se derivaron
- Usar el agua tratada para lavar en lugar de agua fresca. El agua de desecho generada puede ser tratada en la PTAR de la misma instalación o reutilizada en la instalación directamente (si es posible)

CONTROL DE EMISIONES AL AIRE

Un aspecto importante en estas instalaciones es que también pueden generar emisiones a la atmósfera y que en muchas ocasiones, requieren de sistemas, equipos o unidades de control para disminuir el impacto ambiental que puedan ocasionar, las MTD para minimizar dicho impacto son las siguientes:

1. Restringir el uso de tanques, pozos y recipientes abiertos mediante:
    - No permitir el venteo directo o descargas al alire mediante la conexión de todos los venteos a un sistema adecuado de abatimiento o control de emisiones cuando los materiales almacenados puedan generar emisiones al aire.
    - Mantener las materias primas o residuos cubiertos o en un empaque impermeable.
    - Conectar el espacio libre superior de los tanques de sedimentación a lavadores o algún otro sistema de control de emisiones.

2. Utilizar sistemas cerrados con extracción, o bajo presión, hacia un sistema o equipo de control de contaminantes apropiado. Esta técnica es especialmente importante para procesos que involucran la transferencia de líquidos volátiles, incluido la carga y descarga de tanques.

3. Utilizar un sistema de extracción propiamente dimensionado que pueda cubrir los tanques almacenados, áreas de pre tratamiento, de almacenamiento, tanques de mezclado y reacción y prensas de filtrado, o tener en sitio sistemas separados para tratar gases venteados de tanques específicos (por ejemplo, filtros de carbón activado para venteos de tanques con solventes).

4. Operar y mantener el sistema de control de emisiones, incluido el manejo, tratamiento y disposición del medio de lavado.

5. Contar con un sistema de lavadores en sitio capaz de procesar la mayor liberación de gases inorgánicos de aquellas unidades u operaciones del proceso. Instalar un lavador secundario para el pre tratamiento si la descarga es incompatible o muy concentrada para el sistema principal de lavadores.

6. Contar con sistemas de detección de fugas y procedimientos de reparación en sitio, para instalación con un número elevado de tuberías y tanques, en donde

los componentes puedan fugar fácilmente y crear algún problema ambiental y/o de seguridad y salud laboral (emisiones fugitivas, contaminación del suelo). Este sistema debe de contemplarse también en el sistema de gestión ambiental.

CONTROL DE EMISIONES AL AGUA

De igual forma que las emisiones al aire, las correspondientes al agua también tienen que ser controladas lo más posible, las MTD para ello son las siguientes:

1. Reducir el uso de agua fresca y la contaminación de la misma mediante:
    - Aplicar métodos de retención e impermeabilización.
    - Hacer inspecciones y revisiones regulares a tanques y pozos, especialmente cuando están bajo tierra.
    - Implementar drenajes separados de acuerdo a la carga de contaminantes (agua de lluvia, superficial, de proceso, lixiviados de residuos etc.).
    - Contar con un tanque colector de seguridad.
    - Realizar autorías de uso y consumo de agua con el propósito de reducir el consumo y evitar la contaminación de la misma.
    - Segregar las corrientes de agua, especialmente evitar la contaminación del agua de lluvia.

2. Tener procedimientos en sitio para asegurar que la especificación del efluente de los tratamientos es adecuada para las instalaciones de tratamiento posteriores en la misma planta.

3. Evitar el puenteo (by passing) del efluente de sistemas o procesos de tratamiento.

4. Tener en sitio y operar un sistema cerrado para permitir que el agua de lluvia que cae en las áreas de proceso sea colectada junto con el agua de lavado de tanques, fugas o derrames ocasionales etc. y sea devuelta al proceso o colectada en un interceptor combinado.

5. Segregar los sistemas de recolección de efluentes, del más contaminado al menos.

6. Contar con una base de concreto en toda la zona de tratamiento, esto también aplica a los sistemas de drenaje que llevan a tanques de almacenamiento o interceptores que puedan colectar agua de lluvia y alguna fuga. Los interceptores con sobreflujo hacia el alcantarillado necesitan sistemas automáticos de monitoreo (como los de pH) que puedan parar el sobre flujo.

7. El agua de lluvia debe de colectarse por separado y de ser necesario tratarse para poder reutilizarse.

8. Maximizar el reuso del agua tratada y del agua de lluvia.

9. Hacer revisiones diarias del sistema de gestión de efluentes y mantener una bitácora de lo realizado, mantener y tomar en cuenta los monitoreos de descargas y calidad de lodos.

10. Identificar las corrientes de aguas de desecho que tienen compuestos peligrosos (compuestos orgánicos halogenados adsorbibles, cianuros, sulfuros, aromáticos disueltos, emulsificados o sin disolver) y metales (como Hg, Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, As, Zn entre otros), segregarlos y enviarlos a tratamiento (interno o externo).

11. Hacer los mismo que el paso anterior con el resto de las corrientes o efluentes con otro tipo de contaminantes.

12. Implementar medidas para incrementar la confiabilidad de la técnica o proceso de control de emisiones (por ejemplo, mejorar u optimizar la precipitación de metales).

13. Identificar los principales compuestos presentes en el efluente tratado y asentar de forma objetiva e informada su destino e impacto en el medio ambiente.

14. Solo hacer descargas de agua de desecho al medio ambiente desde el sitio de su almacenamiento, después de haber recibido todos los tratamientos y de una inspección final.

GESTIÓN DE RESIDUOS GENERADOS DURANTE EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS

La generación de residuos durante el tratamiento de residuos supone que al menos los nuevos residuos representarán un problema o impacto ambiental menos severo que los primeros, en ocasiones una empresa tratadora requiere los servicios de otra que para manejarlos adecuadamente. Para reducir lo más posible el impacto ambiental de estos residuos generados se tienen las siguientes MTD:

1. Contar con un plan de gestión de residuos apropiado, éste debe de ser parte del sistema de gestión ambiental general de la instalación y debe de incluir al menos:
    - Técnicas básicas de cuidado de las instalaciones.
    - Técnicas de “benchmarking” interno.

2. Maximizar el uso y reúso de empaque, contenedores, tambores, paletas etc. mientras estén en buen estado (y procurar que lo estén), cuando no sea el caso enviarlos a tratamiento o disposición adecuado.

3. Monitorear el inventario de residuos en el sitio mediante registro de cantidades recibidas y procesadas.

4. Reúso de residuos para tratar otros.

CONTAMINACIÓN DEL SUELO

Para prevenir la contaminación del suelo en áreas cercanas a las plantas de tratamiento de residuos, las MTD existentes son:

1. Tener suelos pavimentados y darles mantenimiento apropiado, prevenir y limpiar rápidamente cualquier fuga y derrame, asegurarse que el mantenimiento de los sistemas de drenaje y otras estructuras subterráneas sea eficiente y se lleve a cabo a tiempo.

2. Utilizar una base impermeable para el drenaje e instalaciones subterráneas.

3. Reducir las instalaciones de tubería y contenedores bajo tierra.

TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

Para reducir las emisiones de los tratamientos biológicos, hacerlos más eficientes y en general disminuir su impacto ecológico, además de las MTD generales anteriores se dan las siguientes:

1. Para el almacenamiento y manejo de materiales en sistemas biológicos se pueden aplicar las siguientes técnicas:
    - Para residuos olorosos, se pueden utilizar puertas automáticas de acción rápida (mantenerlas abiertas lo menos posibles) en combinación con sistemas de recolección de aire.
    - Para residuos muy olorosos, usar sistemas cerrados de alimentación con sistemas de captura de vapores (olores) y un sistema apropiado para tratarlos (controlarlos, destruirlos).

2. Ajustar los tipos de residuos admisibles y los procesos de separación según el tipo de proceso o técnica biológica de tratamiento aplicada (dependiendo del contenido de sustancias no biodegradables).

3. Para el caso de técnicas de digestión anaerobia aplicar las siguientes técnicas:
    - Integración del proceso con el sistema de gestión de agua.
    - Reciclado máximo de agua de desecho al reactor (cuidar detalles técnicos).
    - Operar el sistema bajo condiciones de digestión termofílicas (en algunos casos no es posible hacerlo).
    - Medir al menos los COT, DQO, N, P, Cl a la entra y a la salida, si es necesaria una mayor cantidad de parámetros para obtener la calidad pedida en el efluente y/o se trata un efluente muy cargado, determinarlos y añadirlos.

- Maximizar la producción de biogás, considerando el efecto en el proceso y la calidad del biogás obtenido para su procesado posterior (de ser necesario).

4. Reducir las emisiones al aire en los gases de combustión al usar biogás mediante técnicas de abatimiento de polvos, NOx, SOx, CO, H2S y COVs como:
    - Lavadores (del biogás) con sales de hierro.
    - Reducir los NOx en los gases de combustión con técnicas de control como la de reducción catalítica selectiva (SCR).
    - Instalar una unidad de oxidación térmica (para oxidar COVs en los en los gases de combustión).
    - Utilizar filtros de carbón activado para los gases de combustión.

5. Mejorar los tratamientos biológicos mecánicos mediante:
    - Utilizar bioreactores totalmente cubiertos.
    - Evitar condiciones anaerobias durante el tratamiento aeróbico mediante un buen control del suministro de aire (u oxígeno), ya sea usando un circuito estabilizador o una unidad de aireación.
    - Utilizar el agua eficientemente.
    - Aislar térmicamente de la unidad de degradación aerobia.
    - Minimizar la generación de gases de desecho a niveles entre 2500 a 8000Nm^3
    - Homogeneizar lo más posible la alimentación.
    - Reciclar las aguas de proceso o lodos residuales dentro del proceso aerobio para evitar completamente la emisión de aguas y desechos sólidos. Si se generan efluentes de aguas de desecho se deben de tratar adecuadamente (como ya se mencionó).
    - Relacionar las variables de control de proceso con la degradación y las emisiones de gases (modelos matemáticos, empíricos, etc. cualquier cosa que sirva para afinar el proceso y poderlo hacer más eficiente).
    - Reducir la emisión de compuestos de nitrógeno mediante la optimización de la taza de C/N en la alimentación.

TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS

Para reducir las emisiones de los tratamientos fisicoquímicos (tamizado, sedimentación, ultrafiltración, evaporación, lavado, oxidación, reducción, filtración con membranas, floculación/coagulación, precipitación, lisis (varios tipos), intercambio de iones, neutralización etc.), hacerlos más eficientes y en general disminuir su impacto ecológico, además de las MTD generales anteriores se dan las siguientes:

Para corrientes líquidas:

1. Aplicar las siguientes técnicas a los reactores fisicoquímicos:

- Definir claramente los objetivos y la reacción química esperada para cada proceso.
- Determinar o asentar un grupo de reacciones y mezclas propuestas de residuos y/o reactivos en laboratorio antes de cada tratamiento.
- Diseñar y operar un reactor para un propósito definido.
- Encapsular o al menos resguardar todos los recipientes y equipos de proceso para asegurar que sus venteos sean capturados y adecuadamente tratados
- Monitorear la reacción para asegurar que está bajo control y procediendo hacia el resultado esperado.
- Evitar la mezclas de residuos u otras corrientes que contengan metales y agentes complejantes, así como de otras corrientes que puedan generar un residuo más peligroso y/o más difícil de tratar.
- Explorar la posibilidad, desde el diseño, de crear un proceso que trate o destruya sus residuos en sí mismo, sin que salgan del mismo, adicionando algunas etapas, reactores, unidades etc. pudiendo (o no) recuperar algún reactivo útil. Si esto no es posible, procurar que lo que salga finalmente de él, sea un residuo más fácil de tratar o de disponer.

2. Para tratar las aguas de estos procesos, muchas veces es definir parámetros adicionales a los generales (COT, DQO, DBO, N, P, metales).

3. Para los procesos de neutralización aplicar las siguientes técnicas:
    - Asegurarse que la totalidad del residuo haya sido propiamente neutralizado (homogeneizarlo, medirlo adecuadamente, tomar en cuenta las curvas de neutralización etc.).
    - Almacenar por separado el agua neutralizada.
    - Realizar una inspección del agua neutralizada después de que haya pasado el suficiente tiempo.

4. Aplicar las siguientes técnicas para ayudar a la precipitación de metales:
    - Ajustar el pH en el punto de mínima solubilidad donde los metales precipitarán.
    - Evitar el uso de agentes complejantes, cromatos y cianuros.
    - Evitar la entrada de los materiales orgánicos que puedan interferir con el proceso de precipitación.
    - Permitir que el residuo tratado resultante se clarifica por decantación (si es posible) y/o por la acción de otro equipo de espesado.
    - Utilizar precipitación sulfhídrica si hay agentes complejantes presentes. Esta técnica puede incrementar la concentración de sulfuros en el la corriente y necesitar tratamiento posterior.

5. Aplicar las siguientes técnicas para romper emulsiones:
    - Probar la presencia de cianuros en las emulsiones a tratar. Si están presentes, la emulsión necesita un tratamiento especial primero.

- Hacer una prueba y simulación de laboratorio para determinar la mejor forma de romperla.

6. Aplicar las siguientes técnicas para los procesos de oxidación/reducción:
   - Controlar las emisiones de gases durante el proceso.
   - Contar con medidas de seguridad y detectores de gas en el sitio (por ejemplo para detectar HCN, H_2S, NOx).

7. Aplicar las siguientes técnicas para aguas residuales que contienen cianuros:
   - Destruir los cinauros mediante oxidación.
   - Adicionar NaOH en exceso para impedir el decremento en el pH (se forma HCN).
   - Evitar mezclarlos con corrientes ácidas.
   - Monitorear el progreso de la reacción usando electro potenciales.

8. Aplicar las siguientes técnicas a aguas de desecho que contienen cromo hexavalente o compuestos que lo incluyen:
   - Evitar mezclar las aguas con Cr^{+6} con cualquier otra corriente.
   - Reducir el Cr^{+6} a Cr^{+3}.
   - Precipitar el Cr^{+3}.

9. Aplicar las siguientes técnicas a las aguas de desecho con nitritos:
   - Evitar mezclar la corriente que los contiene con alguna otra.
   - Revisar y evitar los vapores nitrosos durante la oxidación y acidificación de los nitritos.

10. Aplicar las siguientes técnicas para las aguas de desecho que tengan amoniaco:
    - Utilizar un sistema de extracción de dos columnas con un lavador ácido para soluciones de hasta 20% en peso de NH_3.
    - Recuperar el amoniaco en lavadores y regresarlo al proceso antes de la etapa de sedimentación.
    - Remover el amoniaco removido en la fase gaseosa mediante lavadores con H_2SO_4 para producir NH_4SO_4.
    - Cuando se hagan muestreos para detectar amoniaco en los gases de desecho, incluir el rastreo de COVs en la etapa de filtración y espesado ya que pueden estar presente.

11. Conectar el espacio de aire superior en la filtración y espesado a sistemas de control de emisiones de la planta ya que es frecuente que se liberen COVs y otros gases.

12. Añadir agentes de floculación a los lodos y agua de desecho a ser tratada para acelerar la sedimentación y facilitar la separación de los sólidos. Para algunas aplicaciones puede haber restricciones. Para evitar el uso de agentes floculantes, la evaporación es mejor en aquellos casos en donde es económicamente viable.

Para los tratamientos físico químicos de residuos sólidos:

1. Promover la insolubilización de metales amfotéricos y reducir el lixiviado de sales tóxicas mediante una combinación adecuada de agua de lavado, evaporación, re cristalización y extracción ácida cuando se busque inmovilizar contaminantes en residuos sólidos que posteriormente irán a una vertedero.

2. Probar la lixivialidad de los componentes inorgánicos usando pruebas estandarizadas (CEN) de lixiviación y mediante la aplicación del nivel de pruebas adecuado: caracterización básica, prueba de conformidad o verificación en sitio.

3. Restringir la aceptación de residuos a ser tratados mediante solidificación/inmovilización a aquellos que no contienen altos niveles de COVs, componentes olorosos, cianuros sólidos, agentes oxidantes, agentes quelantes, alto contenido de TOCs y cilindros de gas.

4. Aplicar técnicas de control y encapsulado para operación de carga y descarga y transporte de estos residuos.

5. Contar con sistemas de control de emisiones en sitio para manejar el flujo de aire, así como picos de carga asociados a las operaciones de carga y descarga.

6. Utilizar al menos, técnicas de solidificación, vitrificación y/o fusión antes de verter desechos sólidos en un vertedero.

Para técnicas fisicoquímicas aplicadas a suelos las MTD son:

1. Controlar la tasa de excavación, la cantidad de área de suelo contaminado expuesto y la duración que las pilas de tierra son dejadas sin cubierta durante la excavación y remoción del estrato contaminado.

2. Utilizar pruebas (de escala menor al tratamiento) para determinar que tan adecuado es el proceso a ser aplicado y las mejores condiciones operativas para su uso.

3. Contar con el equipo de control y recolección en sitio como oxidadores térmicos, sistemas de poscombustión, filtros de tela y carbón activado, condensadores y demás para tratar los gases generados en tratamientos térmicos.

4. Reportar la eficiencia alcanzada durante el proceso para los diferentes componentes o contaminantes destruidos o eliminados así como para los que no fueron afectados por el proceso. Si es el caso, determinar la calidad del suelo que se entrega para alguna aplicación (por ejemplo, agricultura).

RECUPERACIÓN DE MATERIALES

Lo ideal de un proceso de tratamiento de residuos es que éstos se conviertan en materia prima para elaborar nuevos productos y así tener un ciclo industrial cerrado. Esto no siempre es posible, sin embargo, en algunos casos se puede, como la recuperación de solventes. Las MTD al respecto son las siguientes:

1. Operar con mucho cuidado y control los sistemas analíticos (viscosímetros, infrarrojo, cromatógrafos, espectómetros etc.) en laboratorios.

2. Buscar por lo menos por solventes clorados y BPCs.

3. Utilizar la condensación como tratamiento para la los vapores de destilación de solventes.

4. Contar con líneas de regreso de vapores para carga y descarga de vehículos, enviándoles al oxidador o incinerador o a un filtro de carbón.

5. Utilizar un oxidador térmico de 850ºC con un tiempo de residencia de dos segundos para venteos de unidades de destilación al vacío o generadores de vacío o para aire de calentadores de proceso.

6. Utilizar una unidad de vacío altamente eficiente.

7. Utilizar los residuos de la destilación de vacío o de evaporadores de película delgada como productos de asfalto.

8. Utilizar el proceso de re-refinado de aceites que puede alcanzar una eficiencia de hasta el 65% en base seca.

9. Utilizar una combinación adecuada de integración de procesos y técnicas de tratamiento de residuos para disminuir los niveles de hidrocarburos en el agua de desecho de 0.01 a 5ppm, de 0.15 a 0.45ppm de fenoles entre otros.

Para el tratamiento de solventes usados las MTD son:

10. Para el tratamiento de solventes usados es necesario una operación cuidadosa apoyada por el laboratorio
11. Evaporar el residuo de las columnas de destilación para recuperar los solventes

Para la regeneración de catalizadores las MTD son:

1. Utilizar filtros de bolsas para disminuir las partículas de los vapores generados durante el proceso de regeneración.

2. Utilizar técnicas de control de SOx.

Para la regeneración de carbón activado las MTD son:

1. Contar con un procedimiento de control de calidad adecuado y en sitio para asegurar que el operador pueda diferenciar entre el carbón usado para agua potable o alimentos y el resto de los carbones usados (industriales).

2. Pedir un documento escrito en donde se especifique para que se uso el carbón activado a tratar (regenerar).
3. Utilizar un kiln (horno rotatorio) de encendido indirecto para carbones industriales. Esto podría utilizarse para aquellos que se usaron para agua potable, sin embargo los limites de capacidad y corrosión hacen que solo puedan utilizarse estos equipos para carbones industriales.

4. Utilizar un sistema de poscombustión que opere a 1100ºC con dos segundos de tiempo de residencia y 6% de exceso de oxígeno para la generación de carbones industriales donde es posible encontrar sustancias refractarias halogenadas (o de algún otro tipo). Si no es el caso, se puede operar a condiciones menos severas.

5. Utilizar un sistema de poscombustión que opere a una temperatura de 850ºC con dos segundos de tiempo de residencia y 6% de exceso de oxigeno para carbones usados para filtrar agua potable y para corrientes grado alimenticio.
6. Tratar los gases de desecho con un venturi y/o sistema de apagado y/o lavador acuoso, seguido de un ventilador de convección forzada.

7. Utilizar NaOH o Na_2CO_3 en los lavadores para neutralizar los gases ácidos de plantas de carbón.

8. Contar con una PTAR que contenga una combinación adecuada de unidades de floculación, sedimentación, filtración y ajuste de pH para el tratamiento de las aguas de regeneración de carbón activado usado para potabilizar agua. Para carbones industriales se adicionan unidades de precipitación de hidróxidos de metales y sulfuros.

PREPARACIÓN DE COMBUSTIBLES A PARTIR DE DESECHOS

Una de las formas de aprovechar y a la vez tratar algunos residuos es usarlos como combustibles. Esta forma de tratamiento tiene pros y contras, buscando hacerla lo mejor posible se tienen las siguientes MTD:

1. Mantener una relación cercana con el consumidor del combustible formulado o desechos usados como combustible para transferirle los conocimientos necesarios sobre la composición y características del mismo.

2. Contar con un sistema de aseguramiento de la calidad que garantice que las características del combustible producido son las adecuadas o al menos las esperadas según el tipo de residuos.

3. Manufacturar diferentes tipos de combustibles formulaos según las necesidades de consumo (cementeras, plantas de generación de energía eléctrica etc.), el tipo de horno y el tipo de residuos disponibles.

4. Cuando se produzca un combustible formado a partir de residuos peligrosos, utilizar carbón activado como tratamiento para de desecho generada. El agua “poco” contaminada y tratamiento térmico para el agua altamente contaminada. En este contexto, el tratamiento térmico puede incluir la incineración.

5. Cuando se produzca un combustible formulado a partir de residuos peligrosos, asegurarse de las reglas de seguridad relativas a los riesgos de la electricidad estática e inflamabilidad aplicables por razones de seguridad.

Para la preparación de combustibles sólidos a partir de residuos no peligrosos las MTD son (no todas son aplicables o necesarias a ciertas instalaciones):

1. Inspeccionar visualmente los residuos que llegan para eliminar cualquier elemento no deseado (metales, partes voluminosas) y así proteger a la planta en contra del daño mecánico posible.

2. Utilizar separadores magnéticos ferrosos y no ferrosos para proteger a la peletizadoras y lograr la calidad esperada por el cliente.

3. Utilizar la técnica “NIR” para eliminar plásticos, con el propósito de reducir el contenido de cloro orgánico y algunos metales que están contenidos en estos materiales.

4. Utilizar una combinación de sistemas de triturado y peletizadores adecuados para la preparación del combustible en un tamaño de partícula adecuado.

Para preparar combustibles sólidos a partir de desechos peligrosos las MTD existentes son las siguientes:

1. Considerar la flamabilidad y emisiones en el caso de que se requiera una etapa de secado o calentamiento.

2. Considerar el llevar a cabo el mezclado en áreas cerradas con una atmósfera apropiada (inerte probablemente) y sistemas de control.

3. Utilizar filtros de bolsas para disminuir la producción de partículas.

Para preparar combustibles líquidos a partir de desechos peligrosos las MTD existentes son las siguientes:

1. Utilizar unidades de intercambio de calor externas al recipiente si el calentamiento del líquido se requiere.

2. Adaptar el contenido de sólidos suspendidos para aseguar la homogeneidad del combustible líquido.

INCINERACIÓN DE RESIDUOS

El tratamiento de desechos sólidos y residuos peligrosos mediante la incineración o gasificación o pirolisis combinada con incineración (combustión) son las técnicas más utilizadas en la industria en general para lidiar con el problema ambiental que representan éstos, por lo que el funcionamiento adecuado de estas unidades asegura la destrucción de estos materiales, minimiza la generación de emisiones contaminantes (sobre todo a la atmósfera) y conlleva a la recuperación de energía en algunos casos. Algunas instalaciones industriales y civiles cuentan con sistemas de incineración de sus propios residuos. De forma general, las áreas de oportunidad de desempeño ambiental de estas unidades son las siguientes:

1. Eficiencia y desempeño en la destrucción de los materiales que integran los desechos y/o residuos a tratar.

2. Recuperación de energía (varía en cada caso, no siempre es posible).

3. Emisiones a la atmósfera.

Para mejorar en las áreas de oportunidad anteriores, las MTD de aplicación general son las siguientes:

Para el diseño e instalación de unidades de incineración de residuos, la MTD es tomar en cuenta los factores que, entre otros y de forma general los siguientes:

1. Circunstancias ambientales locales, disponibilidad de recursos y contexto que influye en el nivel de desempeño ambiental de la planta y de la unidad de incineración.

2. Naturaleza del desecho que se va a tratar (incinerar) y el impacto de la gestión e infraestructura para manejar del desecho sobre éste.

3. El costo y posibilidad técnica para implementar una técnica particular con relación a las ventajas que puede aportar. También es muy importante considerar las instalaciones existentes.

4. Disponibilidad, grado de utilización y precio de las opciones de recuperación/disposición de los residuos producidos en la instalación.

5. Disponibilidad de mercado y precio para la energía recuperada.

6. Factores económicos, de mercado, legales y políticos que pueden influir en bonos, subsidios (o multas o impuestos) por el uso de ciertas opciones tecnológicas

Para el diseño y operación general de la unidad de incineración:

1. Tomar en cuenta en el diseño las características del desecho a tratar.

2. Mantener las instalaciones en buen estado y en las condiciones óptimas de operación.

3. Establecer y mantener controles de calidad sobre el ingreso de los desechos, según los tipos de desechos a incinerar.

4. Identificar las limitaciones de la instalación, así como los riesgos asociados en la instalación, comunicación con los generadores de los desechos para trabajar juntos en la reducción general del impacto ambiental.

5. Muestrear continuamente los desechos para determinar sus condiciones y actuar en consecuencia.

6. Detectores para materiales radioactivos.

Almacenar los desechos según la evaluación de riesgo y sus propiedades de tal forma que se minimicen los riesgos asociados. El uso de áreas selladas con superficies resistentes y adecuadas y con drenajes separados y controlados generalmente es una excelente técnica.

Utilizar técnicas y procedimientos para restringir y manejar los desechos en forma y tiempo adecuados para minimizar el riesgo de emisiones al guardar residuos que puedan descomponerse. Evitar que los volúmenes almacenados sean muy grandes para el almacén. Mantener contacto con los proveedores de desechos al respecto.

Minimizar la liberación de olores y otras emisiones fugitivas de áreas de almacenamiento de residuos (tanques, bunkers, no contenedores pequeños) mediante el uso de extractores que lleven el aire con olores al sistema de combustión. Si no es posible (o suficiente) tomar medidas específicas para eliminar olores y otras emisiones fugitivas.

Segregación de almacenamiento de desechos según la evaluación de seguridad y sus propiedades físicas y químicas. Etiquetar adecuadamente los contenedores y áreas para identificarlas rápidamente.

Desarrollar un plan de prevención, detección y control de riesgos de incendio para áreas de almacenamiento, de carga de hornos, sistemas de control eléctrico, casas de filtros de bolsas y de lecho fijo. Las tecnologías que se pueden usar son sistemas

de detección automática de fuego y alarmas y sistemas automáticos y/o manuales de intervención y control de fuego, según la evaluación de riesgo.

Procurar que el pre tratamiento de los desechos (mezclado por lo regular) sea el adecuado según el diseño del sistema de combustión para lograr un proceso controlado y minimizar la emisión de contaminantes.

En la medida de lo posible, recuperar metales ferrosos y no ferrosos para reciclarlos, ya sea después de la incineración de las cenizas de fondo, donde se muelen o trituran los desechos o antes de la incineración (después de la molienda).

Monitorear visualmente mediante monitores, circuitos cerrados de televisión o directamente las áreas de carga y de almacenamiento de residuos. Evitar la entrada no controlada de aire a la cámara de combustión por vía de la carga o alguna otra.

Utilizar el modelado (matemático) de flujo de aire para optimizar la geometría del calentador u horno para mejorar la combustión, para optimizar la inyección de aire de combustión y si se usan sistemas de control de emisiones (como el SCR o el SNCR) para mejorar la inyección de reactivos.

Para reducir las emisiones en general, adoptar regímenes y procedimientos para minimizar lo más posible los paros y arranques no planeados.

Implementar un sistema de control para monitorear y mantener en un intervalo de valores adecuados a los criterios claves de combustión previamente definidos en la filosofía de operación. Las técnicas para el control de la combustión que se pueden incluir son el uso de cámaras infrarrojas, ultrasonido y/o control diferenciado de temperatura.

Optimizar el control de la combustión y condiciones de operación mediante el control del aire (oxigeno) de combustión, distribución y temperatura, incluyendo el gas y la mezcla oxidante, el control de la temperatura de combustión y la distribución de ésta y el control del tiempo de residencia. Para hacerlo se puede recurrir a la optimización de la estequiometria del aire usado, optimización de la distribución del aire, inyección de aire secundario, optimizar el tiempo, temperatura y turbulencia de gases en la cámara de combustión. Diseño que permita el incremento de la turbulencia en la cámara secundaria de combustión. No operar en condiciones muy por arriba de las necesarias para lograr la destrucción de los contaminantes presentes.

Precalentar el aire de combustión para desechos con bajo poder calorífico usando energía recuperada de la instalación de tal forma que se haga eficiente la combustión. Esta técnica no se aplica en incineradores de residuos peligrosos.

Utilizar quemadores auxiliares para el arranque y paro y para mantenimiento de las temperaturas operacionales requeridas según el desecho que se está destruyendo en todo momento cuando el desecho sin quemar está en la cámara de combustión.

Implementar los medios adecuados para retener el calor en el horno y para poderlo recuperar (usar paredes de agua y/o aislamiento térmico en hornos, cámaras de combustión etc. cuando las condiciones particulares lo permitan).

Las dimensiones del horno y cámaras secundarias de combustión deben de proveer un tiempo de residencia y mezclado adecuado de gases para minimizar la producción de CO y COVs.

Si se tienen instalaciones de gasificación o pirólisis, se debe de evitar la generación de desechos mediante la combinación de estas tecnológicas con una etapa subsecuente de combustión con sistemas de recuperación de energía y tratamiento de gases de desecho para lograr niveles de emisión asociadas a las MTD y recuperar las sustancias que no se quemaron (gaseosas, liquidas y/o sólidas).

Para evitar problemas de operación causadas por cenizas volantes incrustantes de alta temperatura, utilizar un calentador diseñado para permitir que la temperatura de los gases disminuya lo suficiente antes entrar al intercambio por convección de calor. La temperatura a partir de la cual la incrustación es significativa, depende del tipo de desecho y del calentador. Por lo regular para los desechos sólidos municipales es de 600 a 750ºC, más bajo para residuos peligrosos y mayor para lodos de tratamiento de aguas.

Optimizar el consumo de energía y la recuperación de ésta tomando en cuenta la factibilidad técnica y económica (tomar en cuenta la alta corrosividad de los gases de desecho generados al tratar desechos, como los clorados), así como el uso y precio de la energía recuperada. Algunas técnicas que se pueden considerar para ello son:

1. Reducir el exceso de aire usado, mejorar la distribución del aire.

2. Reciclar los gases de desecho para reemplazar parte del aire secundario.

3. Usar aire enriquecido con O_2, disminuir el contenido de N_2.

4. Disminuir la temperatura de los gases de salida mediante condensación.

5. Incrementar la combustión del residuo mediante agitación, incremento tiempos de retención en la cámara de combustión para permitir al carbón no quemado entrar en la fase de gases y reaccionar.

6. Recuperar energía de los gases de desecho para producir vapor, energía eléctrica y hacerlo de forma optima.

La eficiencia de conversión térmica para desechos sólidos municipales asociada a las MTD debe de ser de al menos 80%, si son pretratados debe de ser entre el 80 y el 90%, para residuos peligrosos que generan problemas de corrosión entre el 60 y

70%, para procesos de pirolisis y gasificación combinados con combustión, el intervalo es entre el 60 a 90%.

Para el control de emisiones, después de aplicar medidas de minimización de generación son las tradicionales como filtros de tela, lavadores húmedos (alcalinos,

Para reducir las emisiones a la atmósfera, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Uso de equipos de control de emisiones de partículas como precipitadores electrostáticos (secos, húmedos, de zona caliente, de zona fría), filtros de telas (de tipo interior-exterior y viceversa, con flujo de aire reversible, de pulso, de chorro, de distintos materiales como nomex, fibra de vidrio, teflón, rayón etc.) lavadores húmedos de tipo venturi, de lecho movible, combinados, entre otros.

2. Utilizar medidas de desulfuración como procesos regenerativos, húmedos (Wellman-Lord), secos (carbón activado), no regenerativos secos (inyección de absorbentes), semisecos (absorción mediante rociado-secado), húmedos (lavado con H_2O_2, álcalis, NH_3, NaOH, cal).

3. Para reducir la emisión de NOX, las medidas de control incluyen sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) y no selectiva (NSCR).

4. Para la reducción de emisiones de SOx y NOx al mismo tiempo existen alternativas como el uso de sistemas de absorción y regeneración (proceso con carbón activado, proceso NOXSO, proceso con CuO, proceso con ZnO, los dos últimos en desarrollo), procesos catalíticos gas/sólidos (SNOX, DESONOX, SNRB, FGC, CFC entre otros), irradiación de haz de electrones, inyección de álcalis, lavadores húmedos con aditivos especiales (Fe^{+2}, EDTA, fósforo amarillo para SOx, ClO_2, O_3 para NOx/SOx, NaClO para Hg aunque el costo puede ser un impedimento).

5. Las técnicas de remoción de SOx, NOx y de control de partículas también ayudan a disminuir la emisión de metales a la atmósfera.

6. Utilizar filtros de carbón o coque para eliminar metales pesados como Cd, Hg y Pb de los gases de salida. Adsorbentes con azufre impregnado para vapores de Hg, filtros de selenio para Hg.

7. Para reducir la emisión de halógenos (HCl, HF) los sistemas de reducción de emisiones de partículas, SOx y NOx también sirven.

Para el caso de la incineración de desechos sólidos municipales, las MTD adicionales a las más generales son:

1. Almacenar todo el desecho (con la excepción de aquellos que sean separados por alguna razón particular, como bajo potencial de contaminación) en superficies selladas con drenaje interno y en edificios con paredes.

2. Cuando se almacenen los desechos a incinerar, se debe de evitar problemas de lixiviados, olor, plagas, incendio, descomposición.

3. Para precalentar el desecho y mejorar la homogeneidad y propiedades de combustión se debe de mezclar previamente en el bunker y de ser posible, usar maquinaria de trituración. (diferentes diseños de hornos requieren condiciones diferentes de mezclado, precalentado y tamaño de partícula).

4. Utilizar el sistema de enfriamiento adecuado para el tipo de a quemar (poder calorífico).

5. Maximizar la recuperación de energía procurando al menos generar 1.9MWh/ton de desechos quemados (basándose en un poder calorífico neto de 2.9MWh/ton de desechos).

6. Si no es posible llegar al nivel de eficiencia anterior, al menos recuperar la energía suficiente para equilibrar el consumo interno, basándose en un poder calorífico neto de 2.9MWh/ton de desechos.

7. Mantener el consumo de energía eléctrica de la instalación (sin incluir el pre tratamiento o tratamiento de residuos) por debajo de 0.15MWh/ton, basándose en un poder calorífico neto de 2.9MWh/ton de desechos.

Para el caso de la incineración de residuos peligrosos, además de la determinación y evaluación de riesgo y las correspondientes medidas de seguridad necesarias para cada caso y las MTD más generales, aplicables prácticamente a todo tipo de instalaciones de este tipo, las MTD adicionales son:

1. Determinar el poder calorífico del residuo.
2. El “flashpoint”.
3. BPC.
4. Halógenos (Cl, Br, F) y azufre.
5. Metales pesados.
6. Compatibilidad y reactividad.
7. Radioactividad.

El conocimiento del proceso que lo generó u origen del residuo muchas veces ayuda para determinar sus características que de otra forma es difícil determinar.

El mezclado y pre tratamiento del residuo para mejorar su homogeneidad y propiedades de combustión hasta un nivel adecuado, debe de hacerse tomando en cuenta los aspectos de seguridad en cada caso.

Utilizar un sistema ecualizador de alimentación para residuos peligrosos sólidos para ayudar a tener un proceso estable, más eficiente y reducir en cierto grado la generación de emisiones contaminantes. La inyección directa de residuos peligrosos líquidos y gaseosos para aquellos que requieren de un menor tiempo de exposición y/o liberación para evitar riesgos de emisiones u olores.

El uso de cámaras de combustión diseñadas para contener, agitar y transportar los residuos como hornos rotatorios (kilns) con o sin agua de enfriamiento. El uso de agua de enfriamiento para kilns rotatorios puede ser favorable en los casos en los que el poder calorífico inferior de la carga es alto (15 a 17GJ/ton) o se manejan altas temperaturas (mayores a 1100ºC) necesarias para la destrucción de ciertos compuestos.

Reducir la demanda de energía de la unidad (sin contar el pre tratamiento o tratamiento de residuos) a un nivel entre 0.3 y 0.5MWh/ton de residuos procesados. Las instalaciones pequeñas por lo general se encuentran en la parte superior del intervalo.

Utilizar las medidas de control de emisiones de acuerdo al caso, como las citadas anteriormente o aquellas que sean iguales o mejores en efectividad.

ÁREAS DE ALMACENAMIENTO INDUSTRIAL

Estos lugares, son de gran relevancia en prácticamente todas las industrias, ya que siempre es necesario almacenar materias primas, insumos, reactivos, producto intermedio y producto final. Cada industria maneja materiales diferentes en cantidades diferentes, por lo tanto, sus almacenes tienen características y necesidades diferentes por lo que se tienen diferentes. Las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) que se pueden aplican, en general, a estas instalaciones para evitar accidentes, manejar adecuadamente los materiales y evitar emisiones de contaminantes en el área son las siguientes.

Implementar sistemas de almacenamiento de líquidos que cuente con cámaras o recintos impermeables y con capacidad para contener al menos el volumen del tanque mayor. Además de poder contener y manejar las fugas de los tanques y sistemas de suministro.

El ácido sulfúrico y otras sustancias reactivas deben almacenarse en tanques de doble pared o en cámaras químicamente resistentes a sus efectos de la misma capacidad. La bodega debe de contar con sistemas de detección de fugas y alarmas. Si existe riesgo de infiltración de agua y la naturaleza de la sustancia guardada exige que ésta no se infiltre, la bodega debe de ser impermeabilizada adecuadamente.

Los puntos de suministro se deben incluir en la bodega o almacén en un área especialmente diseñada para manejar derrames. Los gases desplazados se deben capturar y devolver los gases al vehículo de suministro para reducir los COVs. El uso

de sistemas de cierre automático es una alternativa que se debe estudiar en cada caso.

Los materiales incompatibles (como oxidantes y sustancias orgánicas) se deben separar y de ser necesario, usar gases inertes en las zonas de almacenamiento.

Los sistemas de control y tratamiento de emisiones deben de ser capaces de manejar efluentes que contengan los insumos y materias primas almacenadas y usadas en el proceso.

Los equipos de transporte de insumos como cintas transportadoras y ductos se deben de situar por arriba del nivel del suelo para que las fugas se puedan detectar rápidamente y atenderse con de forma efectiva. Si se usan tuberías o sistemas de conducción subterráneos, se debe de tener bien identificado por donde pasan y marcarse en las áreas y usar métodos de excavación seguros cuando sea necesario hacer estas operaciones.

Utilizar depósitos y recipientes bien diseñados, construidos y robustos para almacenar gases a presión con sistemas de control adecuados para evitar rupturas y fugas. Monitorear las concentraciones de gases en zonas confinadas y cerca de los tanques de almacenamiento para detectar situaciones de riesgo y actuar en consecuencia.

De ser necesario, implementar sistemas herméticos de suministro, almacenamiento (como los silos) y distribución de materiales particulados. El uso de naves o edificios completamente cerrados es una alternativa para no tener que usar filtros especiales.

Los sólidos que no son susceptibles de generar partículas suspendidas en el aire y que son insolubles, se pueden almacenar en áreas herméticas con sistemas de desagüe y captura de éstas.

Las virutas y otros materiales aceites se deben almacenar en lugares cubiertos para evitar que los aceites contaminen el agua de lluvia o de alguna otra fuente.

Planificar el transporte de materias primas para minimizar el transporte de polvo hacia adentro de las instalaciones de producción. El agua de lluvia que arrastre los polvos depositados de este tipo se debe de recolectar y tratar antes de desecharse, de ser posible reciclar esta agua.

Contar con sistemas de lavado de las ruedas y carrocería de los vehículos de transporte de materiales según las condiciones particulares del sitio. La planeación de campañas de limpieza de carreteras es otra opción a considerar.

Adoptar sistemas de control de inventarios y de inspección de las instalaciones de almacenamiento para prevenir derrames y detectar fugas.

Implementar sistemas de muestreo y análisis para determinar la calidad de la materia prima y determinar el método de proceso (de ser posible) o al menos ajustar el existente. Estos sistemas deben de tener el mismo estándar de calidad que los correspondientes al manejo y almacenamiento de materiales.

Las áreas de almacenamiento para sustancias de carácter químico reductor, como el carbón, coque, virutas de madera deben de vigilarse para evitar incendios causados por la ignición espontánea de estos materiales.

EQUIPOS DE COMBUSTIÓN (PARA GENERACIÓN DE CALOR, VAPOR Y/O ELECTRICIDAD)

Dentro de la industria en general, la fuente de energía más utilizada son los equipos de combustión[1], los cuales usan algún tipo de combustible para generar energía térmica y/o energía eléctrica para poner en función los equipos y maquinaria necesaria para hacer funcionar los procesos productivos. De forma general, las áreas de oportunidad de desempeño ambiental para esta parte de la industria son en general:

1. Eficiencia y optimización general de la unidad o planta de combustión.
2. Emisiones a la atmósfera.
3. Emisiones al agua.
4. Desechos sólidos.

Para mejorar disminuir las emisiones de todo tipo, utilizar menos combustibles y aprovechar mejor la energía, la MTD general es tomar todas las medidas necesarias para que el proceso sea eficiente y seguro, éstas medidas dependen del tipo de combustible usado (sólido, líquido o gaseoso), la tecnología utilizada y las particularidades de la instalación.

Para reducir las emisiones a la atmósfera, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Cambio de combustible, por otros con menos impurezas (azufre, metales pesados, etc.).

2. Si es posible, usar combustibles gaseosos como primera opción o líquidos si la anterior no es práctica o factible, en vez de combustibles sólidos.

3. Modificaciones al proceso de combustión como el cambio de capacidad, de quemadores, a los interiores de los hornos, al sistema de aire y combustible (reciclo de gases de desecho, premezclado, molienda fina, gasificación, secado, uso de aditivos.

4. Uso de equipos de control de emisiones de partículas como precipitadores electrostáticos (secos, húmedos, de zona caliente, de zona fría), filtros de telas (de tipo interior-exterior y viceversa, con flujo de aire reversible, de pulso, de

chorro, de distintos materiales como nomex, fibra de vidrio, teflón, rayón etc.) lavadores húmedos de tipo venturi, de lecho movible, combinados, entre otros.

5. Utilizar medidas primarias de desulfuración como absorbentes como CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ en el lecho fluidizado de combustión para combustibles sólidos
6. Utilizar medidas secundarias de desulfuración como procesos regenerativos, húmedos (Wellman-Lord), secos (carbón activado), no regenerativos secos (inyección de absorbentes), semisecos (absorción mediante rociado-secado), húmedos (lavado con H_2O_2, álcalis, NH_3, NaOH, cal).

7. Para reducir la emisión de NOx las medidas primarias a aplicar son la reducción del exceso de aire, recirculación de gases de desecho, precalentamiento de aire reducido, instalar quemadores de bajos NOx, creación de zonas divididas de combustión (una con poco oxígeno y otra con exceso) inyección de combustible en etapas (requemado de combustible).

8. Para reducir la emisión de NOX, las medidas secundarias incluyen sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) y no selectiva (NSCR).

9. Para la reducción de emisiones de SOx y NOx al mismo tiempo existen alternativas como el uso de sistemas de absorción y regeneración (proceso con carbón activado, proceso NOXSO, proceso con CuO, proceso con ZnO, los dos últimos en desarrollo), procesos catalíticos gas/sólidos (SNOX, DESONOX, SNRB, FGC, CFC entre otros), irradiación de haz de electrones, inyección de álcalis, lavadores húmedos con aditivos especiales (Fe^{+2}, EDTA, fósforo amarillo para SOx, ClO_2, O_3 para NOx/SOx, NaClO para Hg aunque el costo puede ser un impedimento).

10. Las técnicas de remoción de SOx y de control de partículas también ayudan a disminuir la emisión de metales a la atmósfera.

11. Utilizar filtros de carbón o coque para eliminar metales pesados como Cd, Hg y Pb de los gases de salida. Adsorbentes con azufre impregnado para vapores de Hg, filtros de selenio para Hg.

12. La limpieza del carbón a quemar ayuda a minimizar mucho las emisiones de Hg (y de otros contaminantes como SOX, cenizas.

13. Un nivel bajo de emisiones de hidrocarburos y CO se logra mediante un control adecuado del proceso de combustión. (temperatura de flama, tiempo de residencia, tasa aire/combustible, variabilidad en la calidad del combustible, cargas parciales, malfuncionamiento del quemador entre otras).

14. Para reducir la emisión de halógenos (HCl, HF) los sistemas de reducción de emisiones de partículas, SOx y NOx también sirven.

15. Además de una unidad o planta adecuadamente instalada, operada e integrada energéticamente para optimizar el uso del combustible y aprovechar la energía generada. Para reducir las emisiones de CO_2 en los gases de cola actualmente existen varias opciones que todavía no se aplican en grandes sitios de combustión y que podrían ser MTD en algún tiempo, como técnicas de absorción, criogénicas, separación por medio de membranas, técnica de Carnot, disposición de CO_2 subterránea o en el océano (captura, enriquecimiento, compresión, inyección o licuefacción etc.).

Para reducir las emisiones de contaminantes en descargas de agua, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Buen diseño de sistemas de drenaje, mediante gravedad tanto como sea posible.

2. Separar las corrientes de agua a tratar (agua de las unidades de desulfuración de los gases de desecho y otros sistemas húmedos de control de emisiones, de los circuitos de enfriamiento, efluentes de regeneración plantas de desmineralización, descargas de generadores de vapor de tambor, del ciclo de vapor-agua de manejo de cenizas y escorias, efluentes de limpieza y de conservación de calentadores, efluentes aceitosos de la eliminación de agua de combustóleos, área de transformadores, turbinas), agua de lluvia, de contraincendios colectada y agua de servicios sanitarios.

3. Implementar la combinación de técnicas como filtración, corrección y/o neutralización de pH, coagulación/floculación/precipitación, sedimentación/filtración/flotación, separación de agua/aceite, tratamientos biológicos que mejor responda a las características de los efluentes generados, también tomar en cuenta las necesidades del resto del proceso en el diseño (aunque muchas veces se pueden instalar PTAR diferentes para lidiar con corrientes muy cargadas o difíciles de tratar como las que pueden generarse en la industria química). El uso de un contratista externo para estas aguas es una opción siempre y cuando se haga adecuadamente.

4. Reutilizar y reciclar la mayor cantidad de agua posible para minimizar el consumo de este insumo, atendiendo a la calidad necesaria para cada etapa.

Para reducir la generación de desechos sólidos y manejarlos adecuadamente, algunas MTD generales y aplicables, (según el caso) son las siguientes:

1. Algunos sólidos generados en la instalación (como materia orgánica colectada en la toma de agua de enfriamiento) puede usarse como combustible o se puede hacer composta para mejorar la calidad del suelo.

2. Los lodos de las unidades de desulfuración de gases de desecho posiblemente se puedan reutilizar como agentes en dicha unidad por su contenido en calcio o usarse en plantas de carbón para mejorar el comportamiento de las cenizas fundidas. Por el contenido de yeso en estos lodos, se pueden utilizar en la

fabricación de cemento, siempre que no afecten su calidad. Los lodos que no sean adecuados para estos usos se desechan en vertedero.

3. Los lodos de tratamiento de aguas crudas, se pueden descarbonizar y usar para aplicaciones en donde el carbonato de calcio es útil (manejo de cenizas, desulfurar gases, fertilizantes).

4. Otros residuos de la desulfuración como el yeso y los sulfatos de amonio se pueden utilizar como ingredientes de fertilizantes, preferentemente como aditivos puntuales en donde son necesitados (no esparcir en forma no controlada). También se puede generar ácido sulfúrico o azufre. Otro uso es como relleno en minas. (valorar la presencia de metales pesados y otras impurezas para los usos posibles mencionados o algún otro que sea factible).

5. Los residuos de la remoción de cenizas de los gases de desecho y escorias de los fondos húmedos y secos de los hornos pueden usarse en la industria de minerales (cemento, concreto, construcción de caminos, mortero, ladrillos, bloques, pavimentado entre otros).

6. Las cenizas de lignito se usan como estabilizador libre de lixiviados mezclado con aguas de desecho para unidades de desulfuración, en operaciones de recuperación y recubrimiento de superficies y en la manufactura de cemento (con cierta calidad), algunas plantas de combustión de lecho fluidizado la utilizan también.

La presencia de elementos radioactivos en minerales de carbón, es un asunto que puede impactar de manera negativa a la salud de los trabajadores más que al medio ambiente en general. En la actualidad, la conciencia de este hecho ha llevado a múltiples esfuerzos de las compañías que lo explotan para detectar la presencia de estos elementos incluso antes de la fase de explotación y a implementar medidas para proteger a los trabajadores y separarlos lo más posible para evitar que lleguen al equipo de combustión.

Nota 1: En estos equipos los gases de combustión no se ponen en contacto con los materiales del proceso y sus emisiones dependen principalmente del combustible utilizado (como calentadores, secadores indirectos, generadores de vapor, calderas, algunos tipos de hornos entre otros).

ANEXO IV

REGULACIÓN Y NORMAS APLICABLES

Como se ha podido observar. El sector de tratamiento de residuos es una parte importante en la cadena de procesado de este tipo de desechos. Sin embargo, en México, las normas existentes para regularlo son pocas. En el recuadro siguiente se muestra el nombre de las normas, el campo de aplicación, los parámetros normados y las observaciones pertinentes de las normas que regulan la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Recuadro 48. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector de tratamiento de residuos peligrosos para emisiones de contaminantes a la atmósfera

Norma	Campo de aplicación	Parámetros normados	Unidad	Observaciones
NOM-085-SEMARNAT-2011	Fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles	Partículas (PST)	mg/m^3	- Los LMP se establecen de acuerdo con la zona geográfica, la capacidad térmica y el tipo de combustible - La medición y análisis de las emisiones se realiza con la frecuencia y método indicado en la Tabla 6 de la norma - A 25°C, 760 mm de Hg, corregidos al 5% O_2 y base seca cuando se refieren en concentraciones
		Bióxido de azufre (SO_2)	ppm_V	
		Óxidos de nitrógeno (NO_x)		
		Monóxido de carbono (CO)	ppm_v	
		Densidad de humo	Número de mancha u opacidad	
NOM-043-SEMARNAT-1993	Emisión de partículas de fuentes fijas	Partículas	mg/m^3	- El LMP se define en función del flujo de gases y de la zona del país
NOM-098-SEMARNAT-2002	Incineración de residuos	CO, HCl, NOx, SO_2, partículas, As, Se, Co, Ni, Mn, Sn, Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Hg	mg/m^3	- Los LMP, técnicas de muestreo y análisis de las emisiones se realiza con la frecuencia y método indicados en la tabla 1 de la norma (a 25°C, 760 mm de Hg, corregidos al 7% O_2 y base seca)
		Dioxinas y furanos	Ng/m^3	

En cuando a las emisiones al agua, el siguiente recuadro resume las normas aplicables al sector de tratamiento de residuos peligrosos (y a todos los demás). Éstas se basan en el destino de la descarga y no en los contaminantes particulares presentes en ellas. El siguiente recuadro presenta las tres normas que aplican a estas descargas con: el nombre de la norma, el campo de aplicación, los parámetros normados y algunas observaciones pertinentes.

Recuadro 49. Normas Oficiales Mexicanas aplicables al sector de tratamiento de residuos peligrosos para emisiones de contaminantes al agua

Norma	Campo de aplicación	Parámetro normado	Unidad	Observaciones
NOM-001-SEMARNAT	Descargas de aguas	Temperatura	°C	-La frecuencia de muestreo depende de las horas/día que opera el proceso
		Potencial hidrógeno	pH	

Norma	Campo de aplicación	Parámetro normado	Unidad	Observaciones
-1996	residuales en aguas y bienes nacionales	Grasas y aceites	mg/L	-El rango permisible de pH es de 5 a 10 unidades -Los LMP para contaminantes básicos, metales pesados y cianuros dependen del cuerpo receptor y del uso -Para descargas no municipales, las fechas límite de cumplimiento de la norma, la presentación del programa para el control de la calidad de sus descargas y la periodicidad de análisis y reportes dependen de la carga contaminante expresada como DBO_5 o SST -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Materia flotante		
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Nitrógeno total		
		Fósforo total		
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros totales	mg/L	
		Metales pesados*		
NOM-002-SEMARNAT-1996	Descargas de aguas residuales al alcantarillado	Temperatura	°C	- El rango permisible de pH es de 5.5 a 10 unidades y de temperatura 40°C -La frecuencia de muestreo depende de las horas/día del proceso -La autoridad competente podrá fijar condiciones particulares de descarga -Las fechas límite de cumplimiento de la norma dependen de la población -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Potencial hidrógeno	pH	
		Grasas y aceites	mg/L	
		S. sedimentables		
		S. suspendidos totales		
		DBO_5		
		Cianuro total		
		Metales pesados*		
NOM-003-SEMARNAT-1997	Aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público	Grasas y aceites	mg/L	-El LMP de los contaminantes patógenos y parasitarios, así como de los contaminantes básicos, con excepción de la materia flotante que debe estar ausente, dependen del tipo de reúso -Los LMP para metales pesados y cianuros corresponden a los establecidos para embalses naturales y artificiales con uso en riego agrícola (Tabla 3 de la NOM-001-SEMARNAT-1996) -Los métodos de prueba se indican en la sección *2 Referencias* de la norma
		Materia flotante	mg/L	
		DBO_5	mg/L	
		S. suspendidos totales	mg/L	
		Coliformes fecales	NMP 100 mL	
		Huevos de helminto	h/L	
		Cianuros	mg/L	
		Metales pesados*		

***** Metales pesados: Arsénico, cadmio, cobre, cromo (sólo hexavalente en la NOM-002), mercurio, níquel, plomo y zinc

En México, el organismo regulador, puede establecer para cada caso, los contaminantes o parámetros a monitorear, así como sus LMP para cada empresa o planta a pesar de los listados en las 3 normas anteriores.

El organismo regulador en caso de descargas en aguas y bienes nacionales es la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y para la transferencia al alcantarillado pueden ser organismos estatales o municipales. Los detalles de cómo se hace el llenado de cada reporte solicitado (excepto por el presente) se tratan en otros documentos emitidos por la SEMARNAT y autoridades locales.

ANEXO V

CONVERSIÓN DE UNIDADES

En los siguientes recuadros se presentan equivalencias de las unidades que aparecen en la Cédula de Operación Anual.

Recuadro 50. Equivalencia de unidades de masa que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Gramo	Miligramo	Kilogramo	Tonelada[2]	Libra
Gramo[1] (g)	1	1 000	0.001	10^{-6}	0.0022
Miligramo (mg)	0.001	1	10^{-6}	10^{-9}	0.0000022
Kilogramo (Kg)	1 000	1 000 000	1	0.001	2.2046
Tonelada[2] (ton)	1 000 000	1 000 000 000	1 000	1	2204.621
Libra (lb)	453.5927	453592	0.4536	0.000454	1

1) Otros múltiplos del gramo: Gigagramo = 10^9 g; Teragramo = 10^{12} g
2) Tonelada métrica

Recuadro 51. Equivalencia de unidades de volumen que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente				
	Litro	Metro cúbico	Pies cúbicos*	Galón*	Barril*
Litro (L)	1	0.001	0.0353	0.2642	0.0061
Metro cúbico (m^3)	1000	1	35.3147	264.1722	6.2898
Pies cúbicos* (ft^3)	28.3168	0.2830	1	7.4805	0.1781
Galón* (gal)	3.7854	0.0038	0.1337	1	0.0238
Barril* (brr)	158.9872	0.1590	5.6146	42	1

* Medidas de acuerdo al USCS (por sus siglas en ingles, *United States Customary System Units*)
Múltiplos:

Decámetro cúbico: $dam^3 = 10^3\ m^3$
Kilometro cúbico: $km^3 = 10^9\ m^3$
Miles de metros cúbicos: $Mm^3 = 10^3\ m^3$
Millones de metros cúbicos: $MMm^3 = 10^9\ m^3$
Miles de pies cúbicos (MPC) $= 10^3\ f^3$
Millones de pies cúbicos (MMPC) $= 10^6\ ft^3$
Miles de barriles (MB) $= 10^3$ brr
Millones de barriles (MMB) $= 10^6$ brr

Recuadro 52. Equivalencia de unidades de energía que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente			
	Joule	Mega joule	Kilowatt-hora	Megawatt-hora
Joule (J)	1	0.000001	$2.7778X10^{-7}$	$2.7778X10^{-10}$
Mega joule (MJ)	1 000 000	1	0.2778	0.0002778
Kilowatt-hora (KWh)	3 600 000	3.6	1	0.001
Megawatt-hora (MWh)	3 600	0.0036	1 000	1

Recuadro 53. Equivalencia de unidades de potencia que aparecen en la Cédula de Operación Anual

Unidad a convertir	Factor de conversión correspondiente		
	Watt	Kilowatt	Megawatt
Watt (W)	1	0.001	0.000001
Kilowatt (KW)	1 000	1	0.001
Megawatt (MW)	1 000 000	1 000	1

Recuadro 54. Equivalencias de unidades utilizadas en la NOM-085-SEMARNAT 2011

Unidad o parámetro		=
MJ	Megajoule	10^6 J
GJ	Gigajoule	1 000 MJ
MJ	Megajoule	239 kcal
MJ	Megajoule	0,277 kWh
cal	Caloría	4,187 J
kWh	kilowatt hora	3,6 MJ
MJ/h	Megajoule/hora	948,4127 Btu
Btu	Unidad Térmica Británica	0,252 kcal
CC	Caballo caldera	35,3 MJ/h
CC	Caballo caldera	9,8055 kWh
Atm	Atmósfera (760 mmHg)	101 325 pascal (Pa)
lb/MBtu	libra por millón de Btu	429 g/GJ
1 ppm	de SO_2 (bióxido de azufre, a 25°C y 1 Atm)	2,62 mg/m^3
1 ppm	de NO_X (óxidos de nitrógeno, a 25°C y 1 Atm)	1,88 mg/m^3
1 ppm	de CO (monóxido de carbono, a 25°C y 1 Atm)	1,14 mg/m^3

ANEXO VI

MODELO SUGERIDO DE BITÁCORA DE RESIDUOS PELIGROSOS

El trámite de *Bitácoras de generación de residuos peligrosos* (SEMARNAT-07-027-A), es un trámite de conservación, es decir, aunque no se presenta en la SEMARNAT, el interesado debe de conservar la información en su poder conforme lo establece el artículo 75 del Reglamento de la LGPGIR. A continuación se presenta un ejemplo de bitácora, conforme lo establece el artículo 71 del Reglamento de la LGPGIR. El presente modelo es únicamente ilustrativo y no restrictivo.

Recuadro 55. Campos de la bitácora sugerida para residuos peligrosos

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

SUBSECRETARÍA DE GESTIÓN PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL

DIRECCIÓN GENERAL DE GESTIÓN INTEGRAL DE MATERIALES Y ACTIVIDADES RIESGOSAS

BITÁCORAS DE RESIDUOS PELIGROSOS

Generación													Almacena-miento temporal		Manejo		
Nombre del residuo peligroso	Cantidad generada (Ton)	Características de peligrosidad del residuo-Código de peligrosidad de los residuos (CPR)										Área o proceso de generación	Fecha de ingreso	Fecha de salida	Fase de manejo siguiente a la salida del almacén	Prestador de servicio	
		C	R	E	T	Te	Th	Tt	I	B	M					Nombre, denominación o razón social	Número de autorización
Total		Nombre del responsable técnico de la bitácora															

Se debe considerar que la bitácora puede ser un documento manuscrito (siempre que la información sea legible) o electrónico. Además, la información contenida en la bitácora debe ser fidedigna y se asentará para cada entrada y salida del almacén temporal dentro del periodo comprendido de enero a diciembre de cada año.

ANEXO VII

LISTADO DE SUSTANCIAS SUJETAS A REPORTE DE COMPETENCIA FEDERAL REGISTRO DE EMISIONES Y TRANSFERENCIA DE CONTAMINANTES SEGÚN LA NOM-165 SEMARNAT 2013

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	2 500	1 000
1,1,2,2-Tetracloroetano	79-34-5	5 000	1 000
1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoretano (CFC-113)	76-13-1	2 500	1 000
1,1,2-Tricloroetano	79-00-5	5 000	1 000
1,1-Dicloro-1-Fluoretano (HCFC-141b)	1717-00-6	5 000	1 000
1,2-Diclorobenceno	95-50-1	5 000	1 000
1,2-Dicloroetano	107-06-2	5 000	1 000
1,3-Dicloro-1,1,2,2,3-Pentafluropropano (HCFC-225cb)	507-55-1	2 500	1 000
1,4-Diclorobenceno	106-46-7	5 000	1 000
1-Cloro-1,1-Difluoretano (HCFC-142b)	75-68-3	5 000	1 000
2,2-Dicloro-1,1,1-Trifluoroetano (HCFC-123)	306-83-2	5 000	1 000
2,3,4,6-Tetraclorofenol	58-90-2	5 000	1 000
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	2 500	1 000
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	2 500	1 000
2,4-Dinitrotolueno	121-14-2	5 000	1 000
2-Cloro-1,1,2,2-Tetrafluoroetano (HCFC-124)	2837-89-0	5 000	1 000
2-Etoxietanol (Ter Monoetílico del Etilenglicol)	110-80-5	2 500	100
2-Nitropropano	79-46-9	2 500	100
3,3-Dicloro-1,1,1,2,2-Pentafluoropropano (HCFC-225ca)	422-56-0	2 500	1 000
4,6 Dinitro-O-cresol	534-52-1	2 500	100
4-Amino difenilo	92-67-1	2 500	1 000
4-Nitrodifenilo	92-93-3	2 500	1 000
9-Clorotrifluorometano (CFC-13)	75-72-9	5 000	1 000
Acetaldehído	75-07-0	2 500	100
Ácido 2,4 diclorofenoxiacético	94-75-7	2 500	100
Ácido sulfhídrico	7783-06-4	5 000	1 000
Acrilamida	79-06-1	2 500	100
Acrilonitrilo	107-13-1	2 500	100
Acroleína	107-02-8	2 500	100
Aldrin	309-00-2	50	100
Anilina	62-53-3	5 000	1 000
Arsénico	7440-38-2	5	1
Arsénico (compuestos)	S/C1	5	1
Asbesto	1332-21-4	5	1
Benceno	71-43-2	5 000	1 000
Bencidina	92-87-5	5 000	1 000
Beta-naftalina	91-59-8	50	100
Bifenilo	92-52-4	5 000	1 000
Bifenilos policlorados	1336-36-3	5	Cualquier cantidad
Bióxido de carbono	124-38-9	NA	100 000
Bióxido de nitrógeno	10102-44-0	NA	100 000

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
Bromoclorodifluorometano (Halón 1211)	353-59-3	5 000	1 000
Bromoformo	75-25-2	2 500	1 000
Bromotrifluorometano (Halón 1301)	75-63-8	5 000	1 000
Bromuro de Metilo	74-83-9	5 000	1 000
Butadieno (1,3 Butadieno)	106-99-0	5 000	100
Cadmio	7440-43-9	5	1
Cadmio (compuestos)	S/C2	5	1
Cianuro inorgánicos/orgánicos	57-12-5	5 000	100
Clordano	57-74-9	5	100
Clorobenceno (monoclorobenceno)	108-90-7	5 000	1 000
Clorodifluorometano (HCFC-22)	75-45-6	5 000	1 000
Cloroformo	67-66-3	5 000	1 000
Clorometano	74-87-3	5 000	1 000
Cloropentafluoroetano (CFC-115)	76-15-3	5 000	1 000
Cloruro de Metileno	75-09-2	5 000	1 000
Cloruro de Vinilo	75-01-4	5 000	1 000
Cromo (compuestos)	S/C3	5	1
DDT	50-29-3	5	100
Dibutilftalato	84-74-2	5 000	100
Diclorodifluorometano (CFC-12)	75-71-8	5 000	1 000
Diclorotetrafluoroetano (CFC-114)	76-14-2	5 000	1 000
Dieldrin	60-57-1	5	100
Dioxano (1,4 dioxano)	123-91-1	5 000	100
Dióxido de cloro	10049-04-4	5 000	100
Endosulfan	115-29-7	5	100
Endrin	72-02-8	5	100
Epiclorohidrina	106-89-8	5 000	1 000
Estireno (Fenil etileno)	100-42-5	5 000	1 000
Eter bis-cloro metílico	542-88-1	2 500	1 000
Fenol	108-95-2	5 000	1 000
Formaldehído	50-00-0	5 000	100
Heptacloro	76-44-8	5	100
Hexacloro-1,3-butadieno	87-68-3	2 500	1 000
Hexaclorobenceno	118-74-1	5	1 000
Hexaclorociclopentadieno	77-47-4	5 000	1 000
Hexacloroetano	67-72-1	5 000	1 000
Hexafluoruro de azufre	2551-62-4	5 000	Cualquier cantidad
Hidracina	302-01-2	5 000	100
Hidrobromofluorocarbonos (HBFC)	S/C7	100	1 000
Hidrofluorocarbonos	S/C8	100	1 000
Lindano (HCH)	58-89-9	5	100
Mercurio	7439-97-6	5	1
Mercurio (compuestos)	S/C4	5	1
Metano	74-82-8	NA	100 000
Metil paration	298-00-0	5	100
Metoxicloro	72-43-5	50	100
Mirex	2385-85-5	5	100
Níquel (compuestos)	S/C5	5	1

Sustancia	No. CAS	Umbrales de reporte de fabricación, proceso o uso (kg/año)	Umbrales de reporte de emisión (kg/año)
Nitrosodimetilamina	62-75-9	2 500	100
Óxido nitroso	10024-97-2	NA	100 000
Pentaclorofenol	87-86-5	2 500	1 000
Perfluorocarbonos	S/C9	100	1 000
Piridina	110-86-1	5 000	1 000
Plomo (compuestos)	S/C6	5	1
Tetracloruro de carbono	56-23-5	5 000	1 000
Toluen diisocianato	26471-62-5	5 000	1 000
Toxafeno	8001-35-2	5	100
Tricloro benceno	120-82-1	5 000	1 000
Tricloroetileno	79-01-6	5 000	1 000
Triclorofluoroetano (CFC-11)	75-69-4	5 000	1 000
Warfarina	81-81-2	5	100
Dioxinas	S/C10	Cualquier cantidad	Cualquier cantidad
Furanos	S/C11	Cualquier cantidad	Cualquier cantidad

Nota 1: Son 93 sustancias RETC del antiguo acuerdo, más el Ni, Cr y Pb que se incluían como compuestos de Ni, Cr y Pb, por lo que totalizan 96 más 104 nuevas sustancias RETC
Nota 2: Las siguientes 11 sustancias, presentes en el acuerdo secretarial, no lo están en la NOM-165 SEMARNAT 2013: 1,1,1-Tricloroetano, 1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoretano (CFC-113), 9-Clorotrifluorometano (CFC-13), Bromoclorodifluorometano (Halón 1211), Bromotrifluorometano (Halón 1301), Cloropentafluoroetano (CFC-115), Diclorodifluorometano (CFC-12), Diclorotetrafluoroetano (CFC-114), Hidrobromofluorocarbonos (HBFC), Tetracloruro de carbono, Triclorofluoroetano (CFC-11)
Nota 3: En el listado anterior de sustancias RETC, el HCN se incluia en los “cianuros”
Nota 4: En el listado anterior de sustancias RETC, el $K_2Cr_2O_7$ se incluía en “cromo y sus compuestos”
Nota 5: En el antiguo acuerdo las dioxinas y furanos están juntos en una sola categoría, ahora son dos
Nota 6: El cero “0” indica que se debe reportar desde cualquier cantidad

BIBLIOGRAFÍA

ACS. 2011. Advanced Cyclone Systems. *Emison and control & air dedusting: pyrolysis, incineration and gasification.* [En línea] 2011. [Citado el:] http://acsystems.pt/index.php?id=44&set_lang=en.

—. 2011. Ultrafiltración. *ACS Medio ambiente.* [En línea] 2011. [Citado el: 9 de 3 de 2011.] http://www.acsmedioambiente.com/equipos/ultrafiltracion.htm.

Aguilera, Nicolas. 1989. *Tratado de Edafología de México.* México D.F. : UNAM, Facultad de ciencias, 1989. 968-036-0454-4.

ANIQ. 2007. *Asociación Nacional de la Industria Química.* [En línea] 2007. [Citado el: 10 de 11 de 2008.] www.aniq.org.mx/aniq/estadisticas.asp.

Atkins, P. 1999. *Inorganic Chemestry.* New York : W.H. Freeman & Company, 1999.

ATSDR. 2007. Resumen de salud pública. Acroleina. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA.* [En línea] 08 de 2007. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs124.html.

Babel, S. y Kurniawan, T. 2003. *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water.* s.l. : Journal of Hazardous Materials, 2003.

Bailey, S. 1999. *A review of potencially low cost sorbents for heavy metals.* s.l. : Water Research, 1999.

Brisse, S., Grimont, F., P. 2006. *The genus Klebsiella. .* s.l : Journal Prokaryotes, 2006.

Brna, T.G., & J.D. Kilgroe. 1989. *Control of PCDD/PCDF Emissions from Municipal Waste.* Toronto : Simposio internacional de dioxinas y compuestos relacionados, 1989.

Calveras, Oriol Passola. 2006. Modelo de inventario de emisiones industriales de España 2004. *Anexo A. Descripción de contaminantes.* [En línea] 06 de 2006. upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/2956/2/54309-3.pdf.

CENAPRED. 2011. *Tratamientos de suelos contaminados.* México D.F. : Secretaría de Gobernación, Centro Nacional para la Prevención de Desastres, 2011.

CNMA. 1998. *Guia para la prevencion de la contaminación industrial, Industria elaboradora de pinturas.* Santiago : Comisión Nacional del Medio Ambiente, Gobierno de Chile., 1998.

Cohen., R. Hadar Y. 2001. *The roles of fungi in agricultural waste conversion, fungi in bioremediation.* Cambridge : Cambridge University Press, 2001.

Darian, S.T. 1992. *Process of electrochemical dehalogenation of organic contaminants.* New York : Journal of American Chemical Society, US pattent 5,102,510, 1992.

Domènech, X. 2004. *Procesos avanzados de oxidacion para la eliminacion de contaminantes.* s.l. : Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), 2004.

Emison. 2010. *Compostaje de residuos agricolas, sóldios urbanos y de manejo especial .* Barcelona : Emison, 2010.

Energos. 2010. Providing global energy solutions. *Enegy from waste: The process.* [En línea] 2010. http://www.energ.co.uk/energy-from-waste-process.

EUETI. 2008. Tratamientos fisico-químicos. *Escola Universitaria de Enxeñeria Técnica Industrial.* [En línea] 2008. [Citado el: 8 de 3 de 2011.] http://www.eueti.uvigo.es/files/material_docente/1862/tema4tratamientosfisico_quimicos.pdf.

Falmouth. 2011. Catalytic oxidation process. *Falmouth products.* [En línea] 2011. [Citado el: 16 de 3 de 2011.] http://www.falmouthproducts.com/tech1.html.
Fernández, M. 2005. *Termodinámica aplicada, Fluidos supercríticos.* Valladolid : Universidad de Valladolid, 2005.
FRTR. 2011b. Federal Remediation Technologies Roundtable. *In situ soil remediation technology: 4.8 Vapor soil extraction.* [En línea] 2011b. http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-7.html.
—. 2011a. Federal Remediation Technologies Roundtable. *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide: 4.24 pyrolysis.* [En línea] 2011a. http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-25.html.
Garfias, F.J. 1994. *Residuos Peligrosos en México.* México D.F. : Instituto Nacional de Ecologia, 1994.
Ham, Frank Van der. 1999. *Eutectic Freeze Crystallization.* Rotterdam : Universidad de Rotterdam, 1999.
Hernandez, M. 2009. *Metal remotion using ligants and sorbents.* s.l. : US Pattent documents, 2009.
Herrera, L. 2011. *Procesos fisicoquimicos de descontaminación, neutralizacion de efluentes.* s.l. : Universidad de Chile, 2011.
Higgins, I.J. & R.G. Burns. 1975. *The Chemestry and Microbiology of Pollution.* London : Academic, 1975.
Hsu, P.C. 2003. *Treatmente of dificcult wastes with molten salt oxidation.* Charlotte : US Department of Energy, 2003.
INE. 2007. Tecnologías de remediación. *Instituto Nacional de Ecología.* [En línea] 11 de 2007. http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/372/tecnolog.html.
INE-SEMARNAT. 2005. Sistema de publicaciones del INE. *Guía de elaboración y usos de inventarios de emisiones.* [En línea] 05 de 2005. www.ine.gob.mx/publicaciones/download/457.pdf.
IPCC. 2003. *Balance Nacional de Energía y Factores de Emisión.* s.l. : IPCC, 2003.
IWG. 2010. *Belt filter press.* Sidney : Indigo Water Group, 2010.
K. Andromalos, A. SArubbi. 1997. Air Stripping. *Curso Latinoamericano de especialización en técnicas de remedicación ambiental.* [En línea] 1997. [Citado el: 8 de 3 de 2011.] http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/remediacion/tema07.pdf.
Kennedy, D.C. 1977. *Separación de compuestos orgánicos por procesos de adsorción.* s.l. : Rohm and Haas Company, 1977.
Lemus, Guadalupe. 1999. *Fenómenos de superficie.* México : Apuntes de clase, Facultad de Química, UNAM, 1999.
Lenntech. 2011. Tratamiento de lodos -espesamiento-. *Lenntech, water treatment solutions.* [En línea] 2011. http://www.lenntech.es/tratamiento-lodos-espesamiento.htm.
Lennthech. 2011. Filtros prensa para el tratamiento de lodos. *Lenntech Water Treatment Solutions.* [En línea] 2011. [Citado el: 8 de 3 de 2011.] http://www.lenntech.es/filtro-de-prensa-para-lodos.htm.
Martinez, M. 1999. *Sorption of cadmium and nikel II on a nautal zeolite rich clinoptilolite.* s.l. : Natural Materials in Environmental Tech, 1999.
Metcalf-Eddy. 1994. *Ingeniería Sanitaria, tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales.* s.l. : Labor S.A., 1994.
NOM-087-SEMARNAT-SSA. 2002. *Que establece los requisitos para la separación,*

envasado, almacenamiento, recolección, transporte y disposición final de los residuos peligrosos biológicos-infecciosos que se generan en establecimientos que presentan atención médica. México D.F. : Secretaría de Salud y Asistencia, 2002.
NPI. 2008. Emission estimation technique manual for combustion engines. *National Pollutant Inventory Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] 06 de 2008. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/pubs/combustion-engines.pdf.
—. 2010. Emission estimation technique manuals. *Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts.* [En línea] National Pollutant Inventory, 2010. http://www.npi.gov.au/publications/emission-estimation-technique/index.html.
Ochoa, J.R. 1996. *Electrosíntesis y electrodiálisis: fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias.* Barcelona : McGraw Hill, 1996.
Ortiz-Cano. 2009. *Fitorremediacion de suelos contaminados con Pb y Cd utilizando quelites con micorrizas.* s.l. : Universidad Autónoma de Chapingo, 2009.
Parish, M.G., C. Brooks. 1989. *Incinerator heat recovery and its Effects of air pollution.* Chicago : Simposio de manejo de desechos Infecciosos, 1989.
PEG. 2011. *Plasma tecnology for treatment of waste.* s.l. : Discovery Channel Video, 2011.
PNUMA. 2005. *Instrumental Normalizado para la Idenficicación y Cuantificación de Dioxinas y Furanos.* s.l. : Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2005.
—. 2005. *Instrumental Normalizado para la Identificación y Cuantificación de Liberaciones de Dioxinas y Furanos v2.1.* s.l. : PNUMA división TIE dentro del marco del IOMC, 2005.
Reyes. 2006. *Remoción de metales con biomasa soportada en carbón activado.* Monterey : Universidad Autónoma de Nuevo León, 2006.
Rogoff, G.L. 1998. *Plasma, the fist state of matter.* s.l. : Coalition for Plasma Science, 1998.
Romero, J.A. 2005. *Purificación del agua.* Bogotá : Escuela Colombiana de Ingeniería, 2005.
SEDESOL. 2001. Secretaría de Desarrollo Social. *Manual técnico-administrativo para el servicio de limpia municipal: Capitulo 6.* [En línea] 2001. http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd61/tecnadmvo/cap6.pdf.
SEMARNAT. 2008. *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2008.
—. 2010c. *Instrumentos Jurídicos del RETC.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2010c.
—. 2007. *Manual para la evaluación técnica y normativa de la LAU.* México D.F. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2007.
Seoánez, Mariano. 1999. *Contaminación del suelo: estudios, tratamiento y gestión.* México : Mundi-Prensa, 1999.
—. 2000. *Residuos: problemática, descripción, manejo, aprovechamiento y destrucción.* México : Mundi-Prensa, 2000.
SSA. 2003. *Guía para el manejo y tratamiento de residuos biológico infecciosos en unidades de salud.* México D.F. : Secretaria de Salud, 2003.

Stieglitz, L. & H. Vogg. 1988. *Formation and decomposition of polychlorinated dibenzodioxins and furans in Municipal Waste.* Karlsruhe : Institut fur heisse Chemie, 1988.
TechTrade. 2011. TechTrade International GmbH. *Waste Pyrolysis Plant Burgau - Germany.* [En línea] 2011. http://www.tech-trade.de/index.html.
UA. 2004. Center for Toxicology. *University of Arizona.* [En línea] 2004. [Citado el: 16 de 3 de 2011.] http://superfund.pharmacy.arizona.edu/toxamb/c4-3-2-1.html.
Ullman's. 1989. *Encyclopedia of Industrial Chemestry, Vol 6th.* New York : VCH, 1989.
UNEP. 2004. *Review of emerging, innovative tecnologies for the destruction and decontamiantion of POPs and the identification of promising tecnologies for use un developing contries.* s.l. : United Nations Environmental Program, 2004.
USEPA. 1989a. *AP 42 Emission Factor Documentation for section 2.6 Medical Waste Incineration.* Washington : US Goverment printing office, 1989a.
—. 1993. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 2.3 Medical Waste Incineration, final report.* Washington D.C. : US Goverment printing office, 1993.
—. 1998b. *AP-42 Emission Factor Documentation for section 4.3 Waste Water collection, treatment and storage.* Washington : US goverment printing office, 1998b.
—. 1981. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 4.6 Solvent degreasing.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1981.
—. 1980. *AP-42 Emission Factor Documentation for Section 4.7 Waste solvent reclamation.* Washington D.C. : US goverment printing office, 1980.
—. 1989b. *Guide to treatment technologies for superfound sites.* Washington : US Goverment printing office, 1989b.
—. 2005. SPECIATE Data Browse: SPECIATE 4.2. *Gas Profile Table:External Combustion Boiler - Natural Gas.* [En línea] 05 de 2005. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 2008. Speciate Data Browser. *PM Profile table:steel electric arc furnace.* [En línea] Environmental Protection Agency, United States, 11 de 2008. http://cfpub.epa.gov/si/speciate/.
—. 1991. *Treatment technology background document.* Washington : US Goverment printing office, 1991.
—. 1996. U.S Environmental Protection Agency. *A Citizen's Guide to In situ Soil Flushing.* [En línea] 1996. http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/10002SZC.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1995+Thru+1999&Docs=&Query=542F96006%20or%20soil%20or%20flushing%20or%20situ%20or%20epa&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=pubnumber^%2254.
—. 2012. *WebFIRE service of emission factor compilation.* s.l. : USEPA WebFIRE, 2012.
Volke y Trejo, Sepulveda T., J.A. Trejo Velasco. 2004. *Tecnologías de remediación para suelos contaminados.* México : Instituto Nacional de Ecología, 2004.
Volke, T. 2005. *Suelos contaminados por metales y metaloides.* México D.F. : Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2005.
WRI. 2005. *Calculation tool for direct emissions of stationary combustion. Calculation worksheets.July 2005. Version 3.0.* s.l. : WRI y WBCSD, 2005.
WtERT. 2009. Waste to Energy Research and Technology Council. *Thermal*

Treatment. [En línea] 2009. http://www.wtert.eu/default.asp?Menue=12.
Yan, T.Y. 1996. *Process for treating wastewater with high COD.* New York : Journal of American Chemical Society, US pattent 5,102,510, 1996.